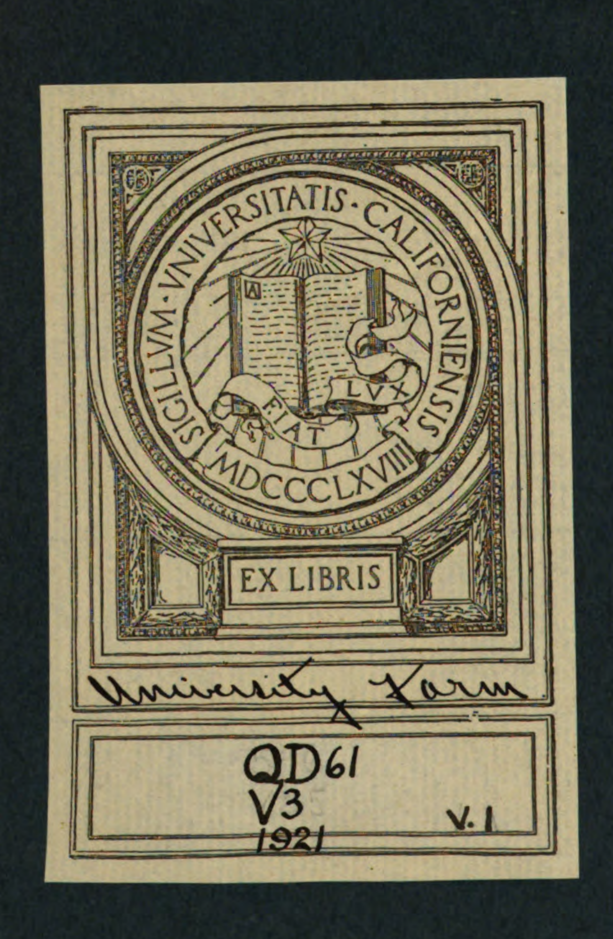

SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS


Digitized by Google

HANDBUCH

DER

PRÄPARATIVEN CHEMIE

2. AUFLAGE

HANDBUCH

DER

PRÄPARATIVEN CHEMIE

EIN HILFSBUCH FÜR DAS ARBEITEN IM CHEMISCHEN LABORATORIUM

UNTER MITWIRKUNG VERSCHIEDENER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

PROFESSOR DR. LUDWIG VANINO
HAUPTKONSERVATOR AM CHEM. LABORATORIUM DES STAATES ZU MÜNCHEN

ZWEITE, VIELFACH VERMEHRTE AUFLAGE

ZWEI BÄNDE

I. BAND: ANORGANISCHER TEIL

MIT 95 TEXTABBILDUNGEN



VERLAG VON FERDINAND ENKE, STUTTGART
1921

Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais, Stuttgart

Vorrede zur ersten Auflage.

Weitaus die Mehrzahl der bis jetzt erschienenen Anleitungen zur Darstellung anorganischer oder organischer chemischer Präparate verfolgt didaktische Zwecke. Die Abfassung solcher Sammlungen von Vorschriften geschah dementsprechend meistens unter dem Gesichtspunkt der Frage, ob die einzelne Methode lehrreich und für den Lernenden instruktiv ist.

Das vorliegende Buch verfolgt einen ganz anderen Zweck. Wie der Untertitel, „ein Hilfsbuch für die Arbeiten im chemischen Laboratorium" bereits andeutet, soll es dem in wissenschaftlicher oder technischer Praxis stehenden Chemiker eine Erleichterung für viele präparative Arbeiten sein.

Von diesen Erwägungen ausgehend, wurde das Buch bearbeitet. Mit Absicht wurde die Beschreibung der Präparate aufs notwendigste beschränkt, um möglichst viel Raum für die Darstellungsmethoden der Präparate zu gewinnen. Mit Absicht wurde ferner die Aufnahme von Präparaten unterlassen, welche nur spezielles Interesse haben, wie z. B. die Herstellung von Neon. Auch wurden keine Präparate aufgenommen, welche zwar an sich sehr wichtig sind, die aber von der Technik in grösserem Maßstab und billig geliefert werden, an deren Herstellung deshalb kein Chemiker mehr denkt. Wohl aber sind speziell Reinigungs- und Prüfungsmethoden derartiger Präparate aufgenommen worden.

Dies waren die Leitlinien, nach welchen das Buch bearbeitet wurde.

Den Herren Mitarbeitern spreche ich meinen besten Dank aus für die wertvolle Unterstützung, welche sie mir geleistet haben.

München 1913.

L. Vanino.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Bei der Bearbeitung der neuen Auflage bin ich den Leitlinien, welche ich in der Vorrede der ersten Auflage klarlegte, treu geblieben. Selbstverständlich habe ich alle Wünsche, welche mir von seiten meiner Fachgenossen geäussert wurden, tunlichst berücksichtigt und die notwendigen Neuaufnahmen einer sorgfältigen Prüfung unterzogen.

Herrn Studienrat Dr. phil. A. Schinner, meinem ehemaligen Assistenten und Mitarbeiter, spreche ich meinen besten Dank aus für seine Unterstützung, die er mir bei der Bearbeitung des Buches geleistet hat, ebenso danke ich Herrn cand. chem. M. Wittwer, der mich beim Lesen der Korrekturbogen in liebenswürdiger Weise unterstützte.

München, im September 1921.

L. Vanino.

Abbildungenverzeichnis.

Literaturabkürzungen.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht aufgeführter Zeitschriften sind in einer ohne weiteres verständlichen Weise abgekürzt.

Am. Chem. J.: American Chemical Journal, Baltimore.
Am. J. sci. (Sill.): The American Chemical Journal of Sciences and Arts Silliman-Dana, New Haven und New York.
Am. J. Pharm.: American Journal of Pharmacy.
Ann. (Ann. Pharm.): Annalen der Chemie und Pharmazie, begr. von Liebig, Leipzig.
Ann. Chim. (Ann. de chim.): Annales de chimie, ou recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et spécialement la pharmacie, Paris 1789—1815, 96 Bände.
Ann. Chim. Phys.: Annales de Chimie et de Physique, Paris.
Ann. Min.: Annales des Mines, Paris.
Ann. Phys.: Annalen der Physik, Fortsetzung von Wiedemanns Annalen von 1900 ab. Bis zum Jahre 1906 herausgegeben von Drude.
Apoth. Ztg.: Apothekerzeitung, Berlin.
Arch. Pharm.: Archiv der Pharmazie, Hannover und Halle.
Arch. Sc. phys. et nat., Genève: Archives des sciences physiques et naturelles Genève.
Atti dei Linc.: Atti della Reale Accademia dei Lincei, Roma.
Atti R., Accad. di Torino: Atti della Reale Accademia di Torino.
Ber.: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin.
Ber. (R.): Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin. (Referate.)
Ber. Berl. Akad.: Sitzungsberichte der preussischen Akademie der Wissenschaften, Berlin.
Ber. Dtsch. Pharm. Ges.: Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft, Berlin.
Ber. Wien. Akad.: Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Wien.
Biltz, H. u. W. Uebungsbeispiele: Heinr. Biltz und Wilh. Biltz, Uebungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie, Verl. v. W. Engelmann in Leipzig.
Br. Arch.: Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von Rud. Brandes, 1822—1831, 39 Bände, Schmalkalden, Lemgo.
Bull. Acad. Belg.: Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique, Bruxelles.
Bull. Assoc. Belge: Bulletin de l'association Belge des chimistes.
Bull. soc. chim. (Bull. Soc.): Bulletin de la Société chimique, Paris.
C.-B.: Chemisches Zentralblatt, Hamburg, Leipzig und Berlin.
Chem. Ind.: Die chemische Industrie, Berlin.
Chem. News: The Chemical News, London.
Chem. Ztg.: Chemiker-Zeitung, Cöthen.
Compt. rend.: Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, Paris.

Crell. Ann.: Chemische Annalen von Dr. Lorenz v. Crell, Helmstedt und Leipzig. 1784—1804, 40 Bände.

Dingl.: Dinglers Polytechnisches Journal, Stuttgart.

Edinb. Phil. J.: The Edinburgh philosophical (und New philosophical) Journal by Rob. Jamson, 1819—1826, 14 Bände; 1826—1854, 57 Bände; 1855—1864, 20 Bände.

Gazz. chim. ital.: Gazzetta chimica italiana, Palermo.

Gilb.: Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie von L. W. Gilbert, Halle und Leipzig, 1799—1824, 76 Bände. Vorläufer von Pogg.

Gmelins Handbuch: Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim, 7. Aufl., Heidelberg 1907, Karl Winters Universitätsbuchhandlung.

Graham-Otto, Lehrb. v.: Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der (anorganischen) Chemie, in 4 Abteilungen (1878—1889) von A. Michaelis, 5. Aufl., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.

Hofmann, Lehrb.: K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Braunschweig 1920.

J. Am. Chem. Soc.: Journal of the american chemical Society, New York.

J. B.: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, Giessen.

J. Chem. Soc.: Journal of the chemical Society, London.

J. Chim. Phys.: Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par Rosier, dann von Delamethérie, dann von Blainville, Paris 1771—1823, 96 Bände.

J. Ind. Eng. Chem.: The Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

J. Pharm.: Journal de pharmacie, 1815—1841, 27 Bände. Von 1842 ab Journal de pharmacie et de chimie.

J. Pharm. Chim.: Journal de Pharmacie et de Chimie, Paris.

J. prakt. Chem.: Journal für praktische Chemie, Leipzig.

J. Soc. Chem. Ind.: Journal of the Society of chemical Industry, London.

Knoevenagel, Praktikum: Knoevenagel E., Praktikum des anorg. Chemikers.

Koll. Ztsch.: Kolloid-Zeitschrift, herausgegeben von Wo. Ostwald, Verlag Steinkopff, Dresden-Leipzig.

Merck, E., Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt: E. Merck, Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit, Darmstadt.

Michaelis Lehrb.: siehe Graham-Otto.

Monatsh.: Monatshefte für Chemie, Wien.

Muspratt: Enzyklopädisches Handbuch der technischen Chemie von F. Stohmann und Br. Kerl. 4. Aufl., 1. Band, 1888. 8. Band, 1905, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.

N. Edinb. Phil. J.: vgl. Edinb. Phil. J.

Neueste Erfind. u. Erfahr.: Neueste Erfindungen und Erfahrungen, Verlag A. Hartleben.

Pharm. J.: The pharmaceutical Journal and Transactions, London.

Pharm. C. B.: Chemisch-pharmazeutisches Zentralblatt, seit 1857 Chemisches Zentralblatt.

Pharm. C.-H.: Pharmazeutische Zentralhalle, Berlin.

Pharm. Ztg.: Pharmazeutische Zeitung, Berlin.

Phil. Mag.: Philosophical Magazine and Journal by Tilloch (and Taylor), London 1798—1826, 68 Bände, dann wieder von 1851 ab erscheinend.



Phil. Mag. J.: The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, by Brewster, Taylor and R. Philipps, 1832—1850, 37 Bände.

Phil. Trans.: vgl. Trans. Roy. Soc.

Physik. Ztschr.: Physikalische Zeitschrift, Leipzig, Verlag S. Hirzel.

Pogg. (Ann. Pogg.): Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf, Leipzig 1824—1873. Von 1877—1899 von Wiedemann. Von 1900 ab Drudes Annalen.

Polyt. Journ.: Polytechnisches Journal.

Proc. Am. Acad.: Proceedings of the American Academy of arts and sciences.

Proc. Chem. Soc.: Proceedings of the Chemical Society of London.

Proc. Roy. Soc.: Proceedings of the Royal Society of London.

Rec. trav. chim. Pays-Bas: Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas, Leiden.

Schw.: Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. Schweigger, später in Verbindung mit D. Meinicke, dann mit Fr. W. Schweigger-Seidel, endlich von letzterem allein. Nürnberg und Halle 1811—1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.

Stählers Handbuch: Handbuch der chemischen Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. Von A. Stähler, Leipzig 1913, Verlag von Veit & Cie.

Techn. Rdsch.: Technische Rundschau, Berlin.

Trans. Roy. Soc. of Edinbourgh: Transactions of the Royal society of Edinbourgh.

Weinland, Darst. anorg. Präp.: Darstellung anorganischer Präparate zur Einführung in die präparative Chemie von Prof. Dr. R. Weinland und Dr. Chr. Beck, Tübingen 1913, Verlag J. C. B. Mohr (Paul Siebeck).

Wied. Ann. (Ann. Wied.): Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann). Seit 1900 Annalen der Physik, Leipzig.

Wied. Ann. Beibl.: Beiblätter zu Wiedemanns Annalen, Leipzig.

Z. anal. Chem.: Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden.

Z. angew. Chem.: Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin.

Z. anorg. Chem.: Zeitschrift für anorganische Chemie, Hamburg und Leipzig, seit 1915 (Bd. 92) Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Verlag S. Voss, Leipzig und Hamburg.

Z. Chem.: Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; nachher „Zeitschrift für Chemie und Pharmazie, Archiv und kritisches Journal". Herausgegeben von Erlenmeyer, Lewinstein u. a., 1858—1864, 7 Jahrgänge, Erlangen. — Neue Folge, herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner, Leipzig 1865—1871, 7 Bände.

Z. Elektrochem.: Zeitschrift für Elektrochemie, Halle. 1. Jahrgang (1894—1895) unter dem Titel: Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie.

Z. f. Rübenzuckerind.: Zeitschrift des Vereins für Rüben-Zuckerindustrie.

Z. Kryst.: Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie, Leipzig.

Z. physik. Chem.: Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, Leipzig.

Abkürzungen im Texte.

A.: Ampère.
Am. Pat.: Pateut der Vereinigten Staaten.
ca.: zirka.
cm: Zentimeter.
dest.: destilliertes.
D.R.P.: Deutsches Reichspatent.
dm: Dezimeter.
Fig.: Figur.
gep.: gepulvert.
Gew.: Gewicht.
g: Gramm.
kg: Kilogramm.
l: Liter.
luftl.: luftleer.
mm: Millimeter.
Mol.: Molekül.
n.: normal.
Ω: Ohm.
%: Prozent.
proz.: prozentig.
S.: Seite.
s.: siehe.
s. a.: siehe auch.
Schmp.: Schmelzpunkt.
Sdp.: Siedepunkt.
spez. Gew.: spezifisches Gewicht.
T.: Teil.
Temp.: Temperatur.
usw.: und so weiter.
V.: Volt.
vgl.: vergleiche.
Vol.: Volumen.
z. B.: zum Beispiel.

Berichtigungen.

Lies Seite 49, Zeile 19 von oben: Ueberschuss statt Ueberschus.
„ „ 63, „ 4 „ unten: JF_5 statt JFl_5.
„ „ 499, Seitenüberschrift: Fehlingsche Lösung statt Kupfersulfat-Ammoniak.
„ „ 613: als Untertitel: Eisenchlorid, Ferrum sesquichloratum
Auf „ 614 fällt bei II. der Untertitel Ferrum sesquichloratum weg.

Einheits- und Formelzeichen [1]).

Vom Ausschusse für Einheiten und Formelzeichen sind seinerzeit folgende Zeichen endgültig angenommen worden:

Einheitszeichen des AEF:

Meter	m
Kilometer	km
Dezimeter	dm
Zentimeter	cm
Millimeter	mm
Mikron	μ
Tonne	t
Gramm	g
Kilogramm	kg
Dezigramm	dg
Zentigramm	cg
Milligramm	mg
Ar	a
Hektar	ha
Quadratmeter	m^2
Quadratkilometer	km^2
Quadratdezimeter	dm^2
Quadratzentimeter	cm^2
Quadratmillimeter	mm^2
Liter	l
Hektoliter	hl
Deziliter	dl
Zentiliter	cl
Milliliter	ml
Kubikmeter	m^3
Kubikdezimeter	dm^3
Kubikzentimeter	cm^3
Kubikmillimeter	mm^3
Celsiusgrad	°C
Kalorie	cal
Kilokalorie	kcal
Stunde	h
Minute	m
Minute alleinstehend	min
Sekunde	s
Uhrzeit	Zeichen erhöht
Ampère	A
Volt	V
Ohm	Ω
Kilovoltampère	KVA
Voltampère	VA
Milliampère	mA
Kilowattstunde	KWh
Kilowatt	KW

[1]) Der genannte Ausschuss wurde von der Deutschen Bunsengesellschaft eingesetzt.

Atomgewichte der Elemente 1921.

Ag	Silber	107,88	Mo	Molybdän	96,0
Al	Aluminium	27,1	N	Stickstoff	14,008
Ar	Argon	39,9	Na	Natrium	23,00
As	Arsen	74,96	Nb	Niobium	93,5
Au	Gold	197,2	Nd	Neodym	144,27
B	Bor	10,90	Ne	Neon	20,2
Ba	Barium	137,37	Ni	Nickel	58,68
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,000
Bi	Wismut	209,00	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,20
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,9
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,0
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,1
Er	Erbium	167,7	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,3
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,4
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,7
Ga	Gallium	70,1	Sr	Strontium	87,63
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,5
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,00	Th	Thorium	232,12
Hg	Quecksilber	200,6	Ti	Titan	48,1
Ho	Holmium	163,5	Tl	Thallium	204,0
In	Indium	114,8	Tu	Thulium	169,4
Ir	Iridium	193,1	U	Uran	238,18
J	Jod	126,92	V	Vanadium	51,0
K	Kalium	39,10	W	Wolfram	184,0
Kr	Krypton	82,92	X	Xenon	130,2
La	Lanthan	139,0	Y	Yttrium	88,7
Li	Lithium	6,94	Yb	Ytterbium	173,5
Lu	Lutetium	175,0	Zn	Zink	65,37
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	90,6
Mn	Mangan	54,93			

Periodisches System der Elemente nach den Atomgewichten.

Perioden	Reihen	0	I a	I b	II a	II b	III a	III b	IV a	IV b	V a	V b	VI a	VI b	VII a	VII b	VIII
	H																
I	1	He 4	Li 7		Be 9		B 11			C 12		N 14		O 16		F 19	
II	2	Ne 20	Na 23		Mg 24		Al 27			Si 28		P 31		S 32		Cl 35,5	
III	3	A 39,9	K 39,1		Ca 40		Sc 45		Ti 48		V 51		Cr 52		Mn 55		Fe 56 Co 59 Ni 58,7
	4			Cu 64		Zn 65		Ga 70		Ge 73		As 75		Se 79		Br 80	
IV	5	Kr 83	Rb 85,5		Sr 88		Y 89		Zr 91		Nb 94		Mo 96		—		Ru 102 Rh 103 Pd 107
	6			Ag 108		Cd 112		In 115		Sn 119		Sb 120		Te 127,5		J 127	
V	7	X 130	Cs 133		Ba 137		La 139		Ce 140								
									Seltene Erdmetalle 141—175								
											Ta 182		W 184		—		Os 191 Ir 193 Pt 195
	8			Au 197		Hg 201		Tl 204		Pb 207		Bi 209					
VI	9	Em 222			Ra 226				Th 232				U 238				

Periodisches System der Elemente nach den Ordnungszahlen.

0	VIII	I a	I b	II a	II b	III a	III b	IV a	IV b	V a	V b	VI a	VI b	VII a	VII b
		H 1													
He 2		Li 3		Be 4		B 5			C 6		N 7		O 8		F 9
Ne 10		Na 11		Mg 12		Al 13			Si 14		P 15		S 16		Cl 17
Ar 18		K 19		Ca 20		Sc 21		Ti 22		V 23		Cr 24		Mn 25	
	Fe 26 Co 27 Ni 28		Cu 29		Zn 30		Ga 31		Ge 32		As 33		Se 34		Br 35
Kr 36		Rb 37		Sr 38		Y 39		Zr 40		Nb 41		Mo 42		— 43	
	Ru 44 Rh 45 Pd 46		Ag 47		Cd 48		In 49		Sn 50		Sb 51		Te 52		J 53
X 54		Cs 55		Ba 56		La 57		Ce 58	Pr 59	Nd 60		— 61	Sm 62	Eu 63	
Gd 64	Tb 65 Ds 66	Ho 67	Er 68	Tu I 69		Ad 70	Cp 71	Tu II 72		Ta 73		W 74		— 75	
	Os 76 Ir 77 Pt 78		Ag 79		Hg 80		Tl 81		Pb 82		Bi 83		Po 84		— 85
Em 86		— 87		Ra 88		Ac 89		Th 90		Bv 91		U 92			

Inhalt.

I. Metalloide.

II. Metalle.



Wasserstoff, H.

Hydrogenium.

I. Aus Zink und Säure.

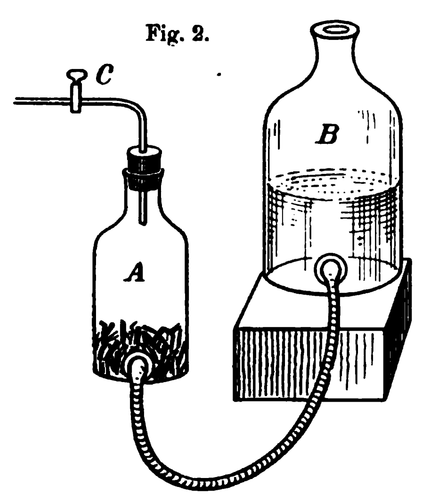
Die Darstellung des Wasserstoffes im Laboratorium geschieht gewöhnlich durch Einwirkung von Salzsäure (1 Volumteil reine, konzentrierte Säure + 1 Vol. Wasser) oder Schwefelsäure (1 Vol. reine Schwefelsäure + 8 Vol. Wasser) auf Stangenzink im Kipp schen Apparat (Fig. 1). Statt des Kipp schen Apparates kann man auch folgende einfache Vorrichtung benutzen:

Fig. 1.

Zwei tubulierte Standflaschen sind in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise mit einem Gummischlauch beweglich verbunden. Im Gefäss A befindet sich granuliertes Zink, in der etwas erhöht gestellten Flasche B die Säure. Oeffnet man den Hahn bei C, so fliesst die Säure zum Metall und entwickelt dort Wasserstoff. Soll die Wasserstoffentwicklung unterbrochen werden, so schliesst man den Hahn bei C wieder. Es drängt dann das weiterhin entwickelte Gas die Säure wieder

in die Flasche B zurück; durch Tieferstellen des Gefässes B wird diese Verdrängung noch befördert. Wichtig ist, dass der an der Flasche A angebrachte Tubus sich ganz am Boden des Gefässes befindet; andernfalls führt man durch den Tubus ein gebogenes Glasröhrchen, das fast vollkommen auf den Boden der Flasche reicht.

Fig. 2.



Aus Hollemann, Lehrbuch der anorg. Chemie.

II. Durch Elektrolyse.

Sehr reinen Wasserstoff erhält man durch Elektrolyse. M. Vèzes und J. Labatut[1]) haben folgenden Apparat (Fig. 3) angegeben, der an die gebräuchlichen elektrischen Lichtleitungen (110 Volt) angeschlossen werden kann und beliebig lange einen gleichmässigen Strom reinen Wasserstoffes liefert.

In ein Glasgefäss, das als Elektrolyten 30proz. Natronlauge enthält, taucht man eine Glasglocke, die oben mit einem Dreiwegehahn versehen ist. Als Elektroden dienen zwei Nickelbleche, von denen das eine, die Kathode, in der Glocke, das andere, die Anode, ausserhalb derselben sich befindet. Im Stromkreis befindet sich ein Ampèremeter und ein Rheostat. Die Flüssigkeit ausserhalb der Glocke bedeckt, um Verdunstung zu verhindern, eine dünne Oelschicht.

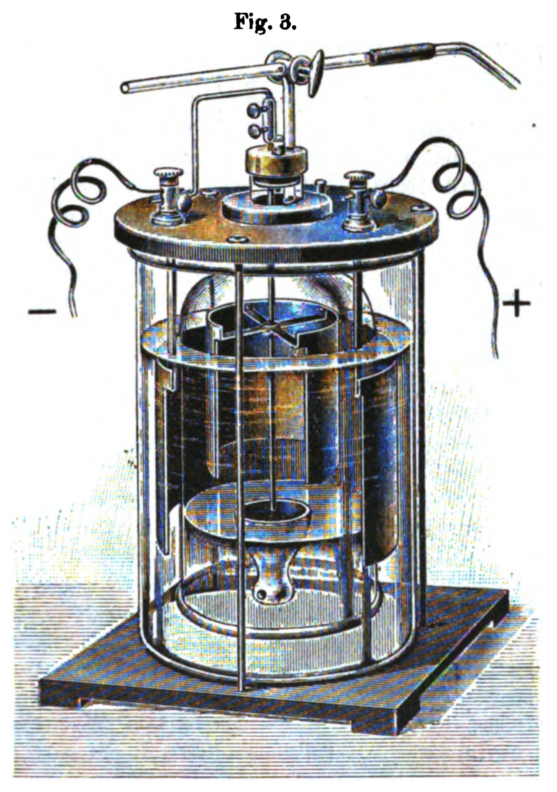
Vor der Gasentwicklung saugt man mittels eines am Ansatzrohr des Dreiwegehahnes befestigten Schlauches die Luft aus der Glocke, bis die Flüssigkeit Glocke und Hahn vollständig erfüllt. Man schliesst den Hahn, schaltet den elektrischen Strom ein und reguliert ihn auf 10 Amp. Durch die Wasserstoffentwicklung an der Kathode senkt sich das Flüssigkeitsniveau in der Glocke allmählich, und schliesslich taucht die Kathode nicht mehr ein, was ein Unterbrechen des Stromes herbeiführt. Bei einer Stromstärke von 10 Amp. und einer Glocke, die bis zum unteren Ende des Nickelbleches 1 Liter fasst, erfolgt diese Stromunterbrechung nach ca. 15 Minuten.

Beim Oeffnen des Hahnes strömt der Wasserstoff heraus, der Elektrolyt kommt wieder mit der Kathode in Berührung und es setzt die Wasserstoffentwicklung von neuem ein. Wird die entwickelte Gasmenge grösser als der Verbrauch, so tritt wieder Stromunterbrechung ein usf.

[1]) Z. anorg. Chem. 32 (1902) 464.

Um im Apparat einen konstanten Druck zu erzeugen, arbeitet man mit einem schwächeren Strom, als oben zum schnellen Füllen der Glocke bei Beginn des Arbeitens angegeben ist. Ein Strom von 3 Amp. liefert unter konstantem Druck bis zu 20 ccm Wasserstoff in der Minute. Ist nach dem Schliessen des Hahnes der Strom unterbrochen und Hahn und Stopfen gut gedichtet. so dass sie keinen Wasserstoff austreten lassen, so ist der Apparat ohne weiteres stets gebrauchsfertig.

Fig. 3.



Aus Zeitschr. f. anorg. Chemie 32 (1902).

Beachtung verdient noch folgendes: Wenn in der Glocke das Flüssigkeitsniveau sinkt, so erhitzt sich in dem Augenblick, wo die Nickelkathode gerade noch ein wenig in die Flüssigkeit eintaucht, das Blech zum Glühen und es tritt ein Geräusch wie bei der Benutzung des Wehneltunterbrechers auf. Ist nun der Apparat schlecht gedichtet, so dass Luft eintreten kann, oder kehrt das Elektrizitätswerk, ohne die Konsumenten zu benachrichtigen, die Pole um, so befindet sich in der Glocke unter Umständen ein explosives Gasgemisch, welches durch das rotglühende Nickelblech entzündet werden kann. Diese Gefahr lässt

Wasserstoff-

Berechnet von L. Vanino

Gewichte eines Kubikzentimeters Wasserstoff in mg für einen

1 ccm H bei 0° u. 760 mm 0,089 95 mg

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer 13—19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm, 4 mm ab 25° in

Barometer mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg
700	0,07887	0,07852	0,07817	0,07783	0,07748	0,07712	0,07674	0,07638	0,07601	0,07564	0,07530
702	0,07910	0,07875	0,07840	0,07806	0,07770	0,07733	0,07696	0,07660	0,07623	0,07586	0,07551
704	0,07931	0,07897	0,07862	0,07828	0,07793	0,07755	0,07719	0,07682	0,07645	0,07608	0,07573
706	0,07956	0,07920	0,07885	0,07851	0,07816	0,07777	0,07741	0,07705	0,07667	0,07631	0,07596
708	0,07978	0,07943	0,07908	0,07873	0,07838	0,07800	0,07763	0,07727	0,07689	0,07653	0,07618
710	0,08001	0,07966	0,07930	0,07896	0,07861	0,07823	0,07786	0,07749	0,07712	0,07675	0,07640
712	0,08024	0,07988	0,07953	0,07919	0,07883	0,07844	0,07807	0,07772	0,07734	0,07697	0,07662
714	0,08047	0,08011	0,07976	0,07941	0,07906	0,07868	0,07829	0,07794	0,07756	0,07719	0,07684
716	0,08070	0,08034	0,07998	0,07964	0,07928	0,07890	0,07852	0,07816	0,07778	0,07741	0,07706
718	0,08092	0,08057	0,08021	0,07987	0,07951	0,07912	0,07874	0,07838	0,07800	0,07763	0,07728
720	0,08115	0,08079	0,08044	0,08009	0,07973	0,07935	0,07898	0,07861	0,07823	0,07786	0,07750
722	0,08138	0,08102	0,08067	0,08032	0,07996	0,07957	0,07920	0,07883	0,07845	0,07808	0,07772
724	0,08161	0,08125	0,08089	0,08054	0,08018	0,07980	0,07942	0,07905	0,07867	0,07830	0,07794
726	0,08184	0,08148	0,08112	0,08077	0,08041	0,08002	0,07965	0,07928	0,07889	0,07852	0,07816
728	0,08207	0,08170	0,08134	0,08099	0,08063	0,08025	0,07987	0,07950	0,07911	0,07874	0,07838
730	0,08229	0,08193	0,08157	0,08122	0,08086	0,08047	0,08010	0,07972	0,07934	0,07896	0,07860
732	0,08252	0,08216	0,08180	0,08145	0,08108	0,08070	0,08032	0,07994	0,07956	0,07918	0,07882
734	0,08275	0,08239	0,08203	0,08167	0,08131	0,08092	0,08054	0,08017	0,07978	0,07940	0,07904
736	0,08298	0,08261	0,08225	0,08190	0,08153	0,08114	0,08077	0,08039	0,08000	0,07962	0,07927
738	0,08321	0,08284	0,08248	0,08212	0,08176	0,08137	0,08099	0,08061	0,08022	0,07984	0,07950
740	0,08344	0,08307	0,08271	0,08235	0,08198	0,08159	0,08121	0,08083	0,08044	0,08007	0,07971
742	0,08365	0,08330	0,08293	0,08258	0,08221	0,08182	0,08144	0,08106	0,08067	0,08029	0,07993
744	0,08389	0,08352	0,08316	0,08280	0,08243	0,08204	0,08166	0,08128	0,08089	0,08051	0,08015
746	0,08412	0,08375	0,08339	0,08303	0,08266	0,08227	0,08188	0,08150	0,08111	0,08073	0,08037
748	0,08435	0,08398	0,08361	0,08325	0,08289	0,08249	0,08211	0,08173	0,08134	0,08095	0,08059
750	0,08458	0,08421	0,08384	0,08348	0,08311	0,08271	0,08233	0,08195	0,08156	0,08117	0,08081
752	0,08481	0,08443	0,08407	0,08371	0,08334	0,08294	0,08255	0,08217	0,08178	0,08140	0,08102
754	0,08504	0,08466	0,08429	0,08393	0,08356	0,08316	0,08278	0,08239	0,08200	0,08162	0,08125
756	0,08526	0,08489	0,08452	0,08416	0,08379	0,08339	0,08300	0,08262	0,08222	0,08184	0,08147
758	0,08549	0,08512	0,08475	0,08438	0,08401	0,08361	0,08322	0,08284	0,08244	0,08206	0,08169
760	0,08572	0,08534	0,08497	0,08461	0,08424	0,08384	0,08345	0,08306	0,08267	0,08228	0,08191
762	0,08595	0,08557	0,08520	0,08484	0,08446	0,08406	0,08367	0,08329	0,08289	0,08250	0,08213
764	0,08618	0,08580	0,08542	0,08506	0,08469	0,08428	0,08390	0,08351	0,08311	0,08272	0,08235
766	0,08641	0,08603	0,08565	0,08529	0,08491	0,08451	0,08412	0,08373	0,08333	0,08294	0,08257
768	0,08663	0,08625	0,08588	0,08551	0,08514	0,08473	0,08434	0,08395	0,08355	0,08317	0,08279
770	0,08686	0.08648	0.08611	0,08574	0,08536	0,08496	0,08457	0,08417	0,08378	0,08339	0,08301

tabelle.

und A. Schinner.

Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur von 10—30°.

$$\left[\text{Werte von } \frac{(b - w)\ 0{,}089\,95}{760\ (1 + 0{,}003\,67\ t)}\right].$$

Temperatur von 10—12° abgelesen wurde 1 mm, bei

Abzug zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0°.

21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg	Barometer mm
0,07489	0,07451	0,07412	0,07373	0,07333	0,07296	0,07253	0,07211	0,07170	0,07127	700
0,07511	0,07473	0,07434	0,07395	0,07355	0,07318	0,07275	0,07233	0,07191	0,07148	702
0,07533	0,07495	0,07456	0,07417	0,07376	0,07339	0,07296	0,07254	0,07212	0,07169	704
0,07555	0,07517	0,07477	0,07439	0,07398	0,07361	0,07318	0,07276	0,07234	0,07191	706
0,07577	0,07538	0,07499	0,07460	0,07420	0,07382	0,07339	0,07298	0,07255	0,07212	708
0,07599	0,07560	0,07521	0,07482	0,07441	0,07404	0,07360	0,07319	0,07276	0,07233	710
0,07621	0,07582	0,07543	0,07504	0,07463	0,07426	0,07382	0,07340	0,07298	0,07254	712
0,07643	0,07604	0,07565	0,07526	0,07485	0,07447	0,07404	0,07362	0,07319	0,07276	714
0,07665	0,07626	0,07587	0,07547	0,07506	0,07469	0,07425	0,07383	0,07340	0,07297	716
0,07687	0,07648	0,07609	0,07569	0,07528	0,07490	0,07447	0,07405	0,07362	0,07319	718
0,07710	0,07670	0,07630	0,07591	0,07550	0,07512	0,07468	0,07426	0,07383	0,07340	720
0,07732	0,07692	0,07652	0,07613	0,07572	0,07534	0,07490	0,07448	0,07405	0,07361	722
0,07754	0,07714	0,07674	0,07634	0,07593	0,07555	0,07511	0,07470	0,07426	0,07383	724
0,07776	0,07735	0,07696	0,07656	0,07615	0,07577	0,07533	0,07491	0,07447	0,07404	726
0,07798	0,07757	0,07718	0,07678	0,07637	0,07599	0,07555	0,07512	0,07469	0,07425	728
0,07820	0,07779	0,07740	0,07700	0,07658	0,07620	0,07576	0,07534	0,07490	0,07446	730
0,07842	0,07801	0,07761	0,07722	0,07680	0,07642	0,07598	0,07555	0,07512	0,07468	732
0,07863	0,07823	0,07783	0,07743	0,07702	0,07663	0,07619	0,07576	0,07533	0,07489	734
0,07885	0,07845	0,07805	0,07765	0,07723	0,07685	0,07641	0,07598	0,07555	0,07511	736
0,07907	0,07867	0,07827	0,07787	0,07745	0,07707	0,07662	0,07619	0,07576	0,07532	738
0,07929	0,07889	0,07849	0,07808	0,07767	0,07728	0,07684	0,07641	0,07597	0,07553	740
0,07951	0,07911	0,07871	0,07830	0,07788	0,07750	0,07705	0,07662	0,07619	0,07574	742
0,07973	0,07933	0,07892	0,07852	0,07810	0,07771	0,07727	0,07684	0,07640	0,07596	744
0,07995	0,07955	0,07914	0,07874	0,07832	0,07793	0,07748	0,07705	0,07661	0,07617	746
0,08017	0,07976	0,07936	0,07896	0,07853	0,07815	0,07770	0,07727	0,07683	0,07638	748
0,08039	0,07998	0,07958	0,07917	0,07875	0,07836	0,07791	0,07748	0,07704	0,07660	750
0,08061	0,08020	0,07980	0,07939	0,07897	0,07858	0,07813	0,07770	0,07726	0,07681	752
0,08083	0,08042	0,08001	0,07960	0,07918	0,07880	0,07834	0,07791	0,07747	0,07702	754
0,08105	0,08064	0,08023	0,07983	0,07940	0,07901	0,07856	0,07813	0,07769	0,07724	756
0,08127	0,08086	0,08045	0,08004	0,07962	0,07923	0,07877	0,07834	0,07790	0,07745	758
0,08148	0,08108	0,08067	0,08026	0,07983	0,07945	0,07899	0,07855	0,07811	0,07766	760
0,08170	0,08130	0,08089	0,08048	0,08005	0,07966	0,07920	0,07877	0,07833	0,07788	762
0,08192	0,08152	0,08111	0,08070	0,08027	0,07988	0,07942	0,07899	0,07854	0,07809	764
0,08214	0,08174	0,08132	0,08091	0,08049	0,08009	0,07964	0,07920	0,07875	0,07830	766
0,08236	0,08196	0,08154	0,08113	0,08070	0,08031	0,07986	0,07941	0,07897	0,07852	768
0,08258	0,08217	0,08176	0,08135	0,08092	0,08053	0,08007	0,07963	0,07918	0,07873	770

sich durch folgende geringe Aenderung der Apparatur vermeiden: Man bringt an dem als Kathode dienenden Nickelblech unten einen vertikalen Nickelstab an, der einige Zentimeter tiefer hinabreicht als das Blech. Das untere Ende des Stiftes ist am Boden eines Porzellanschälchens befestigt, dessen Oeffnung von mehreren Zentimeter Weite sich etwa 1 cm unterhalb des Nickelbleches befindet. Berührt nun das Blech den Elektrolyten nicht mehr, so geht trotzdem noch Strom durch den Stab, dessen Querschnitt man so wählt, dass die Stromstärke nicht erheblich sinkt. Beim weiteren Fallen des Niveaus wird der Strom im Moment unterbrochen, wo es unter die Mündung des Porzellangefässes sinkt, da dann die Flüssigkeit im Innern desselben nicht mehr mit der Aussenflüssigkeit kommuniziert. Da der Rand des Gefässes von einer dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt bleibt, erfolgt die Stromunterbrechung erst, wenn sie dünner wird und schliesslich verschwindet.

Reinigung des Wasserstoffgases.

Aus Zink und Säure entwickelter Wasserstoff kann folgende Beimengungen enthalten:

1. Schweflige Säure, wenn die angewandte Säure schweflige Säure enthält, oder wenn man zu konzentrierte Schwefelsäure anwendet.

2. Stickoxydul, Stickoxyd, wenn die Säure Stickoxyd, salpetrige Säure oder Salpetersäure enthält.

3. Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff. Diese Gase sind auch im reinsten käuflichen Zink eingeschlossen[1]).

4. Schwefelwasserstoff, wenn das Zink schwefelhaltig ist oder die Schwefelsäure schweflige Säure enthält, oder wenn man zu der auf Zink wirkenden und sich erhitzenden verdünnten Schwefelsäure noch konzentrierte Schwefelsäure zugibt, ohne sie mit der übrigen Flüssigkeit zu mischen[2]).

5. Phosphorwasserstoff, wenn das Zink Phosphor, und

6. Arsenwasserstoff, wenn das Zink Arsen oder die Säure arsenige Säure enthält.

7. Kohlenwasserstoffe.

Für fast alle Zwecke genügend rein erhält man das Wasserstoffgas, wenn man es durch eine verdünnt schwefelsaure Lösung von Kaliumdichromat (100 g Kaliumdichromat und 50 g konzentrierter Schwefelsäure auf 1 Liter Wasser), oder durch alkalische Permanganatlösung, dann durch Kalilauge leitet und mittels Chlorkalzium oder Phosphorpentoxyd trocknet. Dem so gereinigten Gas ist stets noch eine geringe

[1]) E. W. Morley, Americ. Chem. J. **12** (1890) 460; C.-B. **1890**, II, 784. Ch. Renard, Compt. rend. **136** (1903) 1317; C.-B. **1903**, II, 158.

[2]) Fordos und Gélis, J. Pharm. **27**, 730.

Menge Luft beigemengt; den häufig störenden Sauerstoffgehalt entfernt man am einfachsten, indem man das Gas durch eine mit reduziertem Kupfer beschickte, erhitzte Verbrennungsröhre leitet. Der beigemengte Stickstoff ist nur schwer zu entfernen.

Bemerkungen. Beim Arbeiten mit Wasserstoff beachte man wohl, dass dem Apparate im allgemeinen zuerst ein explosives Gemisch von Wasserstoff mit Luft entströmt. Soll beim Entzünden oder Erhitzen des Gases keine Explosion entstehen, so muss alle Luft aus dem Apparate erst verdrängt werden. Die Prüfung darauf, ob der Wasserstoff genügend luftfrei ist, führt man in einfacher Weise so aus, dass man das Gas einige Zeit von unten in ein umgestülptes Reagenzröhrchen leitet, dann das Röhrchen mit dem Daumen rasch verschliesst und vor einer Bunsenflamme wieder öffnet. Ist der Wasserstoff noch nicht luftfrei, so verbrennt er explosionsartig mit pfeifendem Geräusch; andernfalls tritt nur leichte Verpuffung und dann ruhiges Abbrennen des Gases mit fast unsichtbarer Flamme ein.

Einen Schutz vor dem Zurückschlagen der Wasserstofflamme bei Gegenwart von Knallgas bietet die Einschaltung eines etwa 10 cm langen, 1 cm weiten Glasrohres, in welchem 10 Scheiben aus feinmaschigem Drahtnetz — durch Watte auseinandergehalten — sich eng an das Innere der Röhre anschliessen[1]). Tabelle d. spez. Gew. s. S. 4 u. 5.

Eigenschaften: Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, welches zu Wasser verbrennt. Sehr schwer zur Flüssigkeit kondensierbar, bei —259° erstarrt der Wasserstoff zu farblosen Kristallen. In allen Flüssigkeiten nur sehr wenig löslich; 1 Vol. Wasser absorbiert bei Zimmertemperatur 0,0193 Vol. Wasserstoffgas. 1 Vol. Alkohol absorbiert rund 0,069 Volumina. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,08995 g.

Destilliertes Wasser.

Aqua destillata.

Zur Herstellung des destillierten Wassers geht man gewöhnlich von Brunnenwasser aus, versetzt dasselbe mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung und erhitzt in einem Rundkolben oder in einer Retorte. Die sich bildenden Dämpfe werden durch einen Kühler geleitet und in einer mit kaltem Wasser gekühlten gläsernen Vorlage aufgefangen.

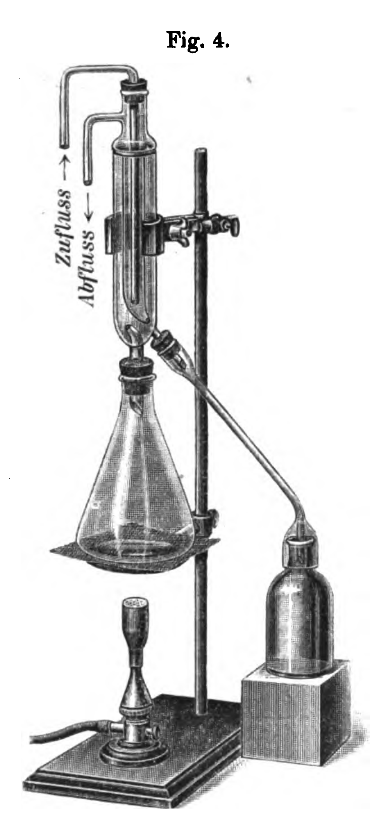
Will man absolut reines destilliertes Wasser erhalten, so unterwirft man möglichst reines, destilliertes Wasser einer nochmaligen Destillation aus Platin- oder Silberretorten und leitet in eine Vorlage, welche aus gleichem Material besteht, da Glas und Porzellangefässe mit der Zeit angegriffen werden.

[1]) R. Fresenius, Z. anal. Chem. **12** (1873) 73.

Die ersten Anteile der Destillation werden immer entfernt. Ist man auf Wasser angewiesen, welches Ammoniumsalze neben Chloriden und viel organische Stoffe enthält, so sind diese vor der Destillation unschädlich zu machen. Nach dem Kommentar zum deutschen Arzneibuch, 5. Aufl. 1910, verfährt man hiezu wie folgt[1]):

Enthält das Wasser Spuren eines Ammonsalzes, besonders Ammoniumkarbonat und keine Chloride, so genügt es, dem Wasser zur Bindung des Ammoniaks auf 1 Liter 0,5 bis 1,0 g Alaun zuzusetzen. Enthält das Wasser zugleich Chloride, so setzt man zu einem Liter 0,66 g Natriumphosphat. Ist das Wasser reich an organischer Substanz, so zerstört man diese mit Kaliumpermanganat und verwendet hiezu etwa 0,025 g auf 1 Liter.

Fig. 4.



Bei der Destillation versetzt man zunächst das Wasser mit Kaliumpermanganat (in Lösung); nach Verlauf eines halben Tages setzt man den Alaun (in Lösung), eine Stunde später das Natriumphosphat (in Lösung) hinzu. Nach Verlauf eines weiteren halben Tages filtriert man das Wasser in den Rundkolben, den man zur Destillation benützt, kocht nun etwa 10 Min. und beginnt dann die Destillation.

Zur Herstellung sterilen, destillierten Wassers kann man den in Fig. 4 abgebildeten Apparat[2]) benützen. Die meisten derartigen Apparate sind infolge der vielen Ansätze und Verschmelzungen leicht zerbrechlich und lassen sich nur schwer reinigen. Der neue, vollständig zerlegbare Destillierkühler vermeidet diese Nachteile. Er besteht aus drei Glasteilen, von denen jeder für sich gesäubert und beim Zerbrechen jeder allein ergänzt werden kann. Der äussere zylinderförmige Kühlmantel wird mit einem Gummistöpsel auf das Destilliergefäss, am besten einen Erlenmeyerkolben, aufgesetzt. Er besitzt an seiner Basis ein kurzes gebogenes Röhrchen, das den Rückfluss des Destillates verhindert, und einen kurzen Ansatztubus, durch den das Destillat abfliesst. In diesen Mantel wird der Kühlzylinder eingehängt, an dessen äusserer Fläche

[1]) Kommentar z. deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I, 255.

[2]) Firma Hugershoff, Leipzig.

sich das Destillat niederschlägt und von dessen schnabelförmiger Spitze es abtropft. An den Ansatztubus des Kühlmantels setzt man mit Hilfe eines Kork- oder Gummistöpsels das gebogene Ablaufrohr, welches unten mit einer bakteriologischen Glocke versehen ist, so dass auch ein Hineinfallen von Keimen während der Destillation vermieden wird.

Prüfung. Destilliertes Wasser wird geprüft auf Ammoniak und Ammoniumverbindungen, auf Chloride, auf Sulfate und Nitrate, Kalk und Schwermetalle. Auf nicht flüchtige Verunreinigungen prüft man durch Verdampfen auf dem Wasserbade, auf oxydierbare Substanzen mit Kaliumpermanganatlösung. 100 ccm Wasser mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt und hierauf mit 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:1000) versetzt, sollen, 3 Minuten im Sieden erhalten, nicht entfärbt werden.

Aufbewahrung. Das destillierte Wasser ist in gut und dicht geschlossenen Flaschen aufzubewahren. Dienen Korke zum Verschluss, so sind sie zuvor durch Digerieren in warmem, destillierten Wasser zu reinigen. Die Temperatur des Aufbewahrungsortes darf nicht unter 0° hinabgehen.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2.

Wasserstoffperoxyd, Hydroperoxyd, Hydrogenium peroxydatum.

I. Aus Bariumsuperoxydhydrat.

Käufliches Bariumsuperoxyd verwandelt man folgendermassen in reines Superoxydhydrat: Man pulvert das Präparat fein und löst es in verdünnter Schwefelsäure bis zur fast vollständigen Neutralisation der Säure. Man filtriert, kühlt ab und versetzt mit so viel Barytwasser, dass alle Oxyde und die Kieselsäure ausfallen und ein leichter Niederschlag von Bariumsuperoxydhydrat entsteht. Aus dem Filtrat fällt auf weiteren Zusatz von Barytwasser das Bariumsuperoxydhydrat aus; dasselbe lässt sich feucht in verschlossenen Gefässen unzersetzt aufbewahren.

Reines Bariumsuperoxyd lässt sich nach Thomsen[1]) auch auf folgende Weise mit Benützung technischen (unreinen) Wasserstoffsuperoxydes erhalten: Man kühlt $^1/_2$ Liter der Wasserstoffsuperoxydlösung im Kolben auf 0° und versetzt solange mit kalt gesättigtem Barytwasser, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Dann filtriert man und lässt unter weiterem Kühlen und stetem Umschütteln in 2 Liter Barytwasser einfliessen. Nach einigem Stehen saugt man das Bariumsuperoxydhydrat ab und wäscht es mit wenig Eiswasser aus.

Die Ueberführung in wässeriges Wasserstoffsuperoxyd geschieht folgendermassen: Eine Mischung von 20 ccm konzentrierter Schwefel-

[1]) Ber. 7 (1874) 73.

säure und 200 ccm Wasser wird durch eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee stark gekühlt und nach und nach mit soviel noch feuchtem Bariumsuperoxydhydrat versetzt, dass sie nur noch schwach sauer reagiert. Man lässt absetzen, filtriert und neutralisiert die immer eiskalt gehaltene Flüssigkeit genau durch einige Tropfen Barytwasser, so dass sich in der Lösung weder Barium noch Schwefelsäure nachweisen lässt. Letzterer Nachweis geschieht durch die Kapillarmethode: Man entnimmt dem rasch sich klärenden Flüssigkeitsrande durch Eintauchen eines Kapillarröhrchens kleine Proben, bläst diese auf ein Uhrglas aus und prüft, nachdem man das Uhrglas auf eine schwarze Unterlage gestellt hat, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure bzw. Bariumchloridlösung. Dann wird neuerdings filtriert und die Flüssigkeit in einer Porzellanschale neben Schwefelsäure im Vakuum verdunstet.

Die Zersetzung des Bariumsuperoxydes kann auch nach Duprez[1]) in der Weise geschehen, dass man durch Wasser einen starken Kohlensäurestrom leitet und allmählich unter Umrühren und Kühlen die Bariumverbindung in kleinen Portionen einträgt. Wenn eine ziemlich grosse Menge Bariumkarbonat ausgefallen ist, giesst man die Lösung ab und wiederholt das Eintragen des Superoxydes. Das in geringer Menge sich bildende Bariumbikarbonat entfernt man durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure. Schliesslich konzentriert man das Filtrat unter der Luftpumpe.

II. Aus Natriumsuperoxyd.

Hochkonzentriertes Wasserstoffsuperoxyd lässt sich nach einem Patent der Firma Merck[2]) durch Destillation der bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumsuperoxyd entstehenden Lösung erhalten. Das (nicht ungefährliche) Verfahren empfiehlt sich nicht für die Laboratoriumspraxis. Geeigneter ist eine patentierte Methode von W. Friederich: Natriumsuperoxyd oder Natriumsuperoxydhydrat wird unter Kühlung in wässerige Phosphorsäure oder in Mononatriumphosphatlösung in Mengen eingetragen, welche den Gleichungen

$$Na_2O_2 + H_3PO_4 = Na_2HPO_4 + H_2O_2$$
$$Na_2O_2 + 2\,NaH_2PO_4 = 2\,Na_2HPO_4 + H_2O_2$$

entsprechen. Es kristallisiert sekundäres Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) aus; seine Abscheidung kann durch Kühlung noch vermehrt werden. Durch Abfiltrieren erhält man ein etwa 10—20proz. Wasserstoffsuperoxyd, welches nur noch einige Prozent Phosphat enthält. Vollkommen befreit kann es von diesem werden durch Destillation im Vakuum nach dem Ansäuern mittels Phosphor- oder Schwefelsäure.

---
[1]) Compt. rend. **55** (1862) 736; J.-B. **1862**, 47.
[2]) D.R.-P. 152173.

Konzentrierung verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösungen.

(Als Perhydrol, Peraquin kommen Lösungen in den Handel mit einem 30 proz. Gehalt.)

Verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösungen lassen sich durch Ausfrieren des Wassers konzentrieren. — Die Beständigkeit der Lösung beim Erwärmen und Eindunsten hängt von dem Grade ihrer Reinheit ab. Besonders das Vorhandensein alkalisch reagierender Stoffe beschleunigt die Zersetzung der Verbindung ausserordentlich. — Eine 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung, die vollständig frei ist von allen alkalisch reagierenden Verbindungen, von jeder Spur von Schwermetallverbindungen und von festen Körpern jeder Art, lässt sich auf dem Wasserbade bei 75° auf 50,7% bringen bei 64,1% Ausbeute. Wird noch weiter konzentriert, so vermindert sich die Ausbeute beträchtlich, da dann mit den Wasserdämpfen viel Wasserstoffsuperoxyd entweicht[1]).

Bei der Konzentration von Wasserstoffsuperoxyd durch Vakuumdestillation sind schon wiederholt heftige Explosionen eingetreten. Man führe diese Operation also nie ohne die nötigen Vorsichtsmassregeln (Schutzbrille) aus!

Aufbewahrung. Da Wasserstoffsuperoxydlösungen beim Aufbewahren in Glasgefässen aus dem Glas Alkali aufnehmen, wodurch eine rasche Zersetzung der Verbindung herbeigeführt wird, so verwendet man zweckmässig Flaschen, die mit Paraffin ausgegossen sind. Wegen der möglichen Selbstzersetzung der Flüssigkeit verschliesse man die Flaschen nicht ganz luftdicht (wohl aber staubfrei)!

Eigenschaften: Reines Wasserstoffsuperoxyd ist eine klare, farblose, schwach sauer reagierende Flüssigkeit, deren Geruch an Salpetersäure erinnert. Es schmeckt herb und bitter. Auf der Haut ruft es weisse Flecken hervor, die nach kurzem Brennen und Jucken nach einigen Stunden wieder verschwinden.

Es ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar; die wässerige Lösung reagiert schwach sauer. Durch Aether lässt sich der Lösung Wasserstoffsuperoxyd entziehen.

Tabelle zur Bereitung von Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen aus Perhydrol.

Stärke der H_2O_2-Lösung in Gewichtsprozenten	1 %	2 %	3 %	5 %	10 %	15 %	20 %
Perhydrol	1 Teil	1 Teil	1 Teil	1 Teil	1 Teil	1 Teil	1 Teil
Destilliertes oder gekochtes, wieder erkaltetes Wasser	29 Teile	14 Teile	9 Teile	5 Teile	2 Teile	1 Teil	½ Teil

[1]) R. Wolffenstein, Ber. 27 (1894) 3307; s. auch F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen 1915, I, 296—300.

Prüfung auf Reinheit[1]).

Schwefelsäure. 1 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung mit 20 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) versetzt und zum Kochen erhitzt, wird mit Bariumchloridlösung versetzt. Nach 12stündigem Stehen soll sich kein Bariumsulfat abscheiden.

Phosphorsäure. Ein beim Eindampfen von 5 ccm H_2O_2 auf dem Wasserbade etwa verbleibender Rückstand wird nach Zugabe von 3 ccm Wasser mit 1 ccm Magnesiamischung und 3 ccm wässerigem Ammoniak (spez. Gew. 0,96) versetzt. Nach 12stündigem Stehen darf keine Ausscheidung erfolgt sein.

Salzsäure. 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd mit 20 ccm Wasser und 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,153) versetzt, darf mit einigen Tropfen Silbernitrat kein Chlorsilber geben.

Fluorwasserstoff. Man dampft 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd mit einigen Tropfen Natronlauge ein und bringt die konzentrierte Flüssigkeit auf ein Uhrglas, wo man sie vollends eintrocknet. Nach dem Uebergiessen mit konzentrierter Schwefelsäure lässt man 2—3 Stunden an einem warmen Orte stehen. Es darf dann auf dem Glas nach dem Abspülen und Trocknen keine Aetzung wahrnehmbar sein.

Oxalsäure. Die Lösung von 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd in 10 ccm Wasser soll auf Zusatz von Chlorkalziumlösung nicht verändert werden.

Magnesia, Tonerde, Eisenoxyd usw. 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd werden mit Ammoniak und einigen Kubikzentimetern Natriumphosphatlösung versetzt. Es darf auch nach längerem Stehen kein Niederschlag auftreten. Auch auf Zusatz von wässerigem Ammoniak und Ammoniumkarbonatlösung darf kein Niederschlag entstehen.

Abdampfrückstand (Schwefelsäure, Phosphorsäure usw.). 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd sollen beim Eindampfen auf dem Wasserbade sich ohne Rückstand verflüchtigen.

Sauerstoff, O.

Oxygonium.

I. Aus Kaliumchlorat.

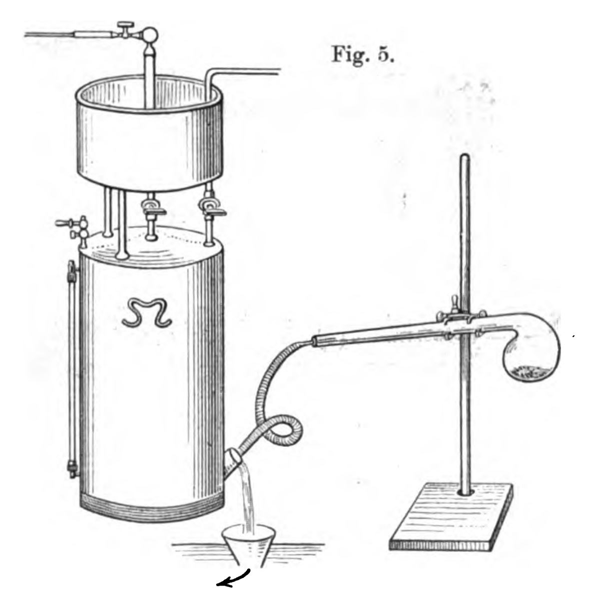
Kaliumchlorat gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab. Gegenwart von Braunstein, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleidioxyd, Platinschwarz usw. befördert die Reaktion ausserordentlich, so dass man in der Praxis die Zersetzung in der Regel unter Anwendung eines solchen Katalysators ausführt. Eisenoxyd oder Braunstein verdienen dabei den Vorzug.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Da nicht selten der Braunstein (manchmal auch das Eisenoxyd) geringe Mengen organischer Substanzen enthält, die zu Explosionen Veranlassung geben können, so prüfe man ihn vor seiner Verwendung durch Glühen in einem eisernen Löffel oder auf dem Platinblech, ob er frei von brennbaren Substanzen ist; es empfiehlt sich auch, eine Probe des Gemisches von Kaliumchlorat und Braunstein in einem Reagenzglas zu erhitzen und zu sehen, ob eine ruhige Sauerstoffentwicklung eintritt.

Was die Mengen der als Katalysatoren benutzten Metalloxyde anlangt, so verwendet man gewöhnlich 1 Gewichtsteil dieser Zusätze auf 2 Gewichtsteile Kaliumchlorat. Einen sehr gleichmässigen Gasstrom erhält man (nach Babo) aus 2 Teilen Kaliumchlorat, 2 Teilen Natriumchlorid, 3 Teilen Eisenoxyd oder aus 12 Teilen Kaliumchlorat, 6 Teilen Natriumchlorid und 1 Teil Braunstein.

Fig. 5.



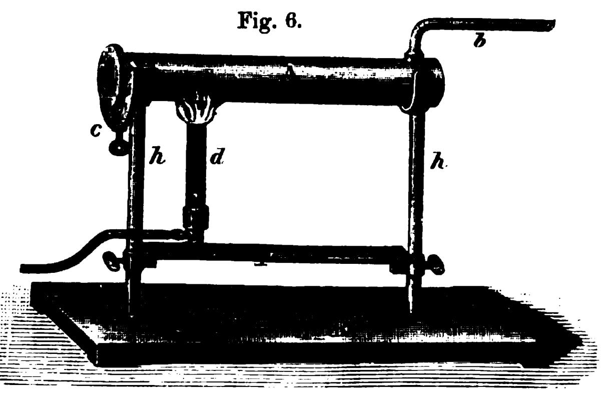
Das aus Kaliumchlorat entwickelte Sauerstoffgas enthält, besonders wenn man Braunstein als Katalysator verwendet, Chlor, welches man durch eine mit Kalilauge beschickte Waschflasche zurückhalten kann. Nach H. Landolt[1]) enthält das Gas weniger Chlor, wenn man 1 Teil des Rückstandes von einer früheren Sauerstoffbereitung mit 2 Teilen frischen Kaliumchlorates und $^1/_2$ Teil Braunstein mischt und erhitzt.

Die Entwicklung des Sauerstoffes (Fig. 5) geschieht gewöhnlich in Retorten aus Kaliglas. Sie werden so gross gewählt, dass sie durch das Kaliumchloratgemisch nur zu $^1/_4$ angefüllt werden. Das Erhitzen geschieht mit einem Dreibrenner.

[1]) Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht I, S. 250.

Eine zweckmässige Vorrichtung zur Sauerstoffentwicklung empfiehlt R. **Muencke**. Sie besteht aus einem röhrenförmigen Gefäss aus Eisen, welches eine gleichmässig fortschreitende Entwicklung gestattet (siehe Fig. 6). A ist eine 40—50 cm lange eiserne Röhre von 40 mm lichtem Durchmesser bei 2 mm Wandstärke. Dieselbe ist einerseits geschlossen, andererseits offen und hier, mit plangeschliffenem Verstärkungsring und aufgeschliffener Kapsel a, durch die Zentralbügelschraube c verschliessbar. Das eiserne Rohr b von 8 mm lichtem Durchmesser dient als Gasleitungsrohr. Die eiserne Röhre A ruht auf zwei einfachen Trägern hh. zwischen denen sich die Schiene f so einstellen lässt, dass die Flammen eines dreiflammigen Bunsenbrenners die Röhre A am vorteilhaftesten erhitzen. Das Ganze befindet sich auf einem Brette. Man füllt die Röhre A zur Hälfte mit gepulvertem Kaliumchlorat, verschliesst c, ver-

Fig. 6.



Aus Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp.

teilt durch Bewegungen und Klopfen der Röhre A das Salz gleichmässig. so dass dasselbe nur den nach unten gekehrten Raum der Röhre ausfüllt, während der obere frei ist und den ungehinderten Abzug der Gase gestattet. Man beginnt die Entwicklung durch Erwärmen des Rohres A von links nach rechts fortschreitend und unterbricht dieselbe. wenn das genügende Quantum Sauerstoff entwickelt ist.

Die Konstruktion dieser zylindrischen Entwicklungsapparate gewährt viele wesentliche Vorteile: Man bedient sich hier des käuflichen chlorsauren Kalis, unvermischt mit Braunstein oder anderen Substanzen. Die geregelte Entwicklung liegt ganz in den Händen des Experimentators; dieselbe kann jederzeit unterbrochen und bei weiterem Bedarf von Sauerstoff wieder fortgesetzt werden. Da die Zersetzung nur örtlich stattfindet, so ist sowohl eine plötzliche Entwicklung als auch eine Explosion, wie dies bei früheren Apparaten zuweilen vorkam, ausgeschlossen; die Darstellung von Sauerstoff auf diesem Wege ist daher ganz gefahrlos. Auch ist die Reinigung des Apparates für eine neue

Beschickung sehr leicht zu bewirken. An Stelle des Bügelverschlusses kann auch eine einfache Kapselverschraubung oder eine Pfropfenverschraubung eintreten, die beide durch Asbestringe gedichtet werden.

Der aus Kaliumchlorat entwickelte Sauerstoff wird in fast allen Fällen zuerst in einem Gasometer über Wasser gesammelt (s. Fig. 5); aus diesem lässt er sich dann ohne weitere Beaufsichtigung in ganz gleichmässigem Strom entnehmen.

II. Aus Chlorkalk und Wasserstoffsuperoxyd [1]).

Diese (allerdings etwas kostspieligere Darstellungsweise) empfiehlt sich dadurch, dass sie in einfacher Weise im Kippschen Apparat ausgeführt werden kann.

Man presst Chlorkalk in Würfelform (s. bei Chlor), bringt die Würfel in die mittlere Kugel des Kippschen Apparates und lässt darauf käufliches Wasserstoffsuperoxyd einwirken, dem man soviel Salzsäure oder Salpetersäure beimengt, dass die gesamten freien Basen des Chlorkalkes gebunden werden; andernfalls scheidet sich ein Schlamm von Eisen- und Manganoxyden ab, der die Wasserstoffsuperoxydlösung katalytisch zersetzt.

Zu 1 Liter Wasserstoffsuperoxydlösung mit 2,87% Gehalt wären 170 g 35proz. Chlorkalkes nötig. Damit die Entwicklung nicht zu träge wird, nimmt man überschüssigen Chlorkalk (auf 1 Liter Wasserstoffsuperoxydlösung 300 g Chlorkalk) und setzt rohe Salzsäure (57 ccm vom spez. Gew. 1,17) oder rohe Salpetersäure (53 ccm vom spez. Gew. 1,36) hinzu. Da der Chlorkalk stets Karbonat enthält, so ist der entstehende Sauerstoff mit etwas Kohlendioxyd gemengt; ferner enthält das Gas etwas Chlor; es muss daher durch eine mit Kalilauge beschickte Waschflasche geleitet werden.

III. Aus Braunstein und Wasserstoffsuperoxyd [2]).

Wasserstoffsuperoxyd wird durch Braunstein katalytisch zersetzt. Möglichst reiner, grobkörnig gestossener Braunstein wird durch Sieben von Staub befreit und in die mittlere Kugel des Kippschen Apparates gebracht, nachdem man darin faserigen Asbest unterbreitet hat. Die käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung wird unter Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure (150 ccm Schwefelsäure auf 1 Liter Wasserstoffsuperoxyd) versetzt und durch die obere Kugel zugegeben. Der entwickelte Sauerstoff ist rein.

IV. Durch elektrolytische Zersetzung des Wassers.

Der elektrolytisch gewonnene Sauerstoff ist im Gegensatz zu dem nach den meisten anderen Darstellungsmethoden gewonnenen rein und

[1]) Volhard. Ann. **253** (1839) 246.

[2]) Baumann, Z. angew. Chem., **1890**, 79.

Sauerstoff-

Berechnet von L. Vanino

Gewichte eines Kubikzentimeters Sauerstoff in mg für einen

1 ccm O bei 0° und 760 mm $= 0{,}08995 \cdot \frac{32}{2}$ mg

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer 13—19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm, 4 mm ab 25° in

Barometer mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg
700	1,2619	1,2563	1,2507	1,2453	1,2396	1,2339	1,2278	1,2220	1,2161	1,2102	1,2047
702	1,2656	1,2600	1,2544	1,2490	1,2432	1,2373	1,2313	1,2256	1,2197	1,2137	1,2081
704	1,2690	1,2635	1,2579	1,2525	1,2468	1,2408	1,2349	1,2291	1,2232	1,2172	1,2117
706	1,2729	1,2672	1,2616	1,2561	1,2505	1,2443	1,2385	1,2328	1,2267	1,2209	1,2153
708	1,2765	1,2709	1,2653	1,2597	1,2541	1,2480	1,2420	1,2363	1,2302	1,2244	1,2189
710	1,2802	1,2746	1,2688	1,2633	1,5577	1,2516	1,2456	1,2398	1,2339	1,2280	1,2224
712	1,2838	1,2781	1,2725	1,2670	1,2613	1,2551	1,2491	1,2435	1,2374	1,2314	1,2259
714	1,2875	1,2818	1,2762	1,2706	1,2649	1,2588	1,2526	1,2470	1,2409	1,2350	1,2294
716	1,2912	1,2854	1,2797	1,2742	1,2685	1,2624	1,2563	1,2505	1,2444	1,2385	1,2329
718	1,2947	1,2891	1,2833	1,2779	1,2721	1,2659	1,2598	1,2540	1,2480	1,2420	1,2365
720	1,2984	1,2927	1,2870	1,2814	1,2757	1,2696	1,2636	1,2577	1,2516	1,2457	1,2400
722	1,3021	1,2963	1,2907	1,2851	1,2793	1,2731	1,2672	1,2612	1,2552	1,2492	1,2435
724	1,3058	1,3000	1,2942	1,2886	1,2829	1,2767	1,2707	1,2648	1,2587	1,2528	1,2470
726	1,3095	1,3037	1,2979	1,2923	1,2866	1,2803	1,2742	1,2684	1,2622	1,2563	1,2505
728	1,3131	1,3072	1,3014	1,2958	1,2901	1,2840	1,2779	1,2720	1,2657	1,2598	1,2541
730	1,3166	1,3109	1,3051	1,2995	1,2937	1,2875	1,2816	1,2755	1,2694	1,2633	1,2576
732	1,3203	1,3145	1,3088	1,3032	1,2972	1,2911	1,2851	1,2790	1,2729	1,2668	1,2611
734	1,3240	1,3182	1,3125	1,3067	1,3009	1,2947	1,2886	1,2827	1,2764	1,2704	1,2646
736	1,3277	1,3218	1,3160	1,3104	1,3045	1,2983	1,2922	1,2862	1,2800	1,2738	1,2683
738	1,3314	1,3254	1,3197	1,3139	1,3081	1,3019	1,2958	1,2897	1,2835	1,2774	1,2720
740	1,3350	1,3291	1,3234	1,3176	1,3117	1,3054	1,2993	1,2932	1,2870	1,2811	1,2754
742	1,3384	1,3328	1,3271	1,3213	1,3153	1,3091	1,3030	1,2969	1,2907	1,2846	1,2789
744	1,3422	1,3363	1,3306	1,3248	1,3189	1,3126	1,3065	1,3004	1,2942	1,2881	1,2824
746	1,3459	1,3400	1,3342	1,3284	1,3225	1,3163	1,3101	1,3040	1,2977	1,2916	1,2859
748	1,3496	1,3437	1,3378	1,3319	1,3262	1,3198	1,3137	1,3076	1,3014	1,2952	1,2894
750	1,3533	1,3473	1,3414	1,3356	1,3298	1,3233	1,3173	1,3112	1,3049	1,2987	1,2929
752	1,3570	1,3509	1,3451	1,3393	1,3334	1,3270	1,3208	1,3147	1,3085	1,3024	1,2964
754	1,3606	1,3546	1,3486	1,3429	1,3370	1,3305	1,3245	1,3182	1,3120	1,3059	1,3000
756	1,3641	1,3582	1,3523	1,3465	1,3406	1,3342	1,3280	1,3219	1,3155	1,3094	1,3035
758	1,3678	1,3619	1.3560	1,3501	1,3442	1,3377	1,3315	1,3254	1,3190	1,3129	1,3070
760	1,3715	1,3654	1,3595	1,3537	1,3478	1,3414	1,3352	1,3289	1,3227	1,3164	1,3105
762	1,3752	1,3691	1,3632	1,3574	1,3514	1,3450	1,3387	1,3326	1,3262	1,3200	1,3140
764	1,3789	1,3728	1,3667	1,3610	1,3550	1,3485	1,3424	1,3361	1,3297	1,3235	1,3175
766	1,3825	1,3764	1,3704	1,3646	1,3586	1,3521	1,3459	1,3397	1,3332	1,3270	1,3211
768	1,3861	1,3800	1,3740	1,3681	1,3622	1,3557	1,3494	1,3432	1,3368	1,3307	1,3246
770	1,3898	1,3837	1,3777	1,3718	1,3657	1,3593	1,3531	1,3467	1,3405	1,3342	1,3281

tabelle.

und A. Schinner.

Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur von 10—30°.

$$\left[\text{Werte von } \frac{(b-w)\ 0{,}08995}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)} \cdot \frac{32}{2}\right].$$

Temperatur von 10—12° abgelesen wurde, 1 mm, bei Abzug zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0°.

21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg	Barometre mm
1,1982	1,1921	1,1859	1,1796	1,1732	1,1673	1,1605	1,1538	1,1472	1,1403	700
1,2017	1,1956	1,1894	1,1832	1,1768	1,1708	1,1640	1,1573	1,1505	1,1436	702
1,2052	1,1992	1,1929	1,1867	1,1802	1,1742	1,1673	1,1606	1,1539	1,1470	704
1,2087	1,2027	1,1963	1,1902	1,1837	1,1777	1,1708	1,1641	1,1574	1,1505	706
1,2123	1,2061	1,1998	1,1936	1,1872	1,1811	1,1742	1,1676	1,1608	1,1539	708
1,2158	1,2095	1,2033	1,1971	1,1905	1,1846	1,1776	1,1710	1,1642	1,1573	710
1,2193	1,2131	1,2068	1,2006	1,1940	1,1881	1,1811	1,1744	1,1676	1,1606	712
1,2228	1,2166	1,2104	1,2041	1,1976	1,1915	1,1846	1,1779	1,1710	1,1641	714
1,2264	1,2201	1,2139	1,2075	1,2010	1,1950	1,1880	1,1813	1,1744	1.1675	716
1,2299	1,2237	1,2174	1,2110	1,2044	1,1984	1,1915	1,1848	1,1779	1,1710	718
1,2335	1,2272	1,2208	1,2145	1,2080	1,2019	1,1949	1,1882	1,1813	1,1744	720
1,2371	1,2307	1,2243	1,2180	1,2115	1,2054	1,1984	1,1916	1,1848	1,1777	722
1,2406	1,2342	1,2278	1,2214	1,2149	1,2088	1,2018	1,1952	1,1881	1,1812	724
1,2441	1,2376	1,2313	1,2249	1,2184	1,2123	1,2052	1,1985	1,1915	1,1846	726
1,2476	1,2411	1,2348	1,2285	1,2219	1,2158	1,2087	1,2019	1,1950	1,1880	728
1,2512	1,2446	1,2384	1,2320	1,2253	1,2192	1,2122	1,2054	1,1984	1,1913	730
1,2547	1,2481	1,2417	1,2355	1,2288	1,2227	1,2157	1,2088	1,2019	1,1948	732
1,2581	1,2516	1,2452	1,2389	1,2323	1,2261	1,2190	1,2121	1,2053	1,1982	734
1,2616	1,2552	1,2488	1,2424	1,2357	1,2296	1,2225	1,2156	1,2087	1,2017	736
1,2651	1,2587	1,2523	1,2459	1,2392	1,2331	1,2259	1,2190	1,2121	1,2051	738
1,2686	1,2622	1,2558	1,2493	1,2427	1,2365	1,2294	1,2225	1,2155	1,2085	740
1,2721	1,2657	1,2593	1,2528	1,2461	1,2400	1,2328	1,2259	1,2190	1,2118	742
1,2756	1,2693	1,2627	1,2563	1,2496	1,2434	1,2363	1,2294	1,2224	1,2153	744
1,2792	1,2728	1,2662	1,2598	1,2531	1,2468	1,2397	1,2328	1,2257	1,2187	746
1,2827	1,2762	1,2697	1,2633	1,2565	1,2503	1,2432	1,2363	1,2292	1,2220	748
1,2862	1,2796	1,2732	1,2667	1,2600	1,2537	1,2465	1,2397	1,2326	1,2255	750
1,2896	1,2831	1,2767	1,2702	1,2634	1,2572	1,2500	1,2432	1,2361	1,2289	752
1,2932	1,2867	1,2801	1,2736	1,2669	1,2607	1,2534	1,2465	1,2395	1,2323	754
1,2968	1,2902	1,2836	1,2773	1,2704	1,2641	1,2569	1,2500	1,2430	1,2358	756
1,3003	1,2937	1,2870	1,2806	1,2739	1,2676	1,2603	1,2534	1,2464	1,2392	758
1,3037	1,2971	1,2906	1,2841	1,2773	1,2711	1,2638	1,2568	1,2498	1,2425	760
1,3072	1,3007	1,2942	1,2874	1,2808	1,2746	1,2672	1,2603	1,2532	1,2460	762
1.3107	1,3043	1,2977	1,2912	1,2843	1,2781	1,2707	1,2637	1,2566	1,2494	764
1,3142	1,3078	1,3011	1,2945	1,2878	1,2814	1,2742	1,2672	1,2600	1,2528	766
1,3177	1,3113	1,3046	1,2981	1,2912	1,2849	1,2777	1,2706	1,2635	1,2563	768
1,3212	1,3147	1,3081	1,3016	1,2947	1,2885	1,2811	1,2741	1,2669	1,2597	770

stickstoffrei. Als Elektrolyt empfiehlt J. Habermann[1]) eine 20proz. Lösung von Chromsäure in 10proz. Schwefelsäure, oder eine mit gepulvertem Kaliumpermanganat gesättigte 10proz. Schwefelsäure zu verwenden. Die Elektrolyse geschieht in einem Zersetzungsapparat mit getrennter Auffangvorrichtung für die entwickelten Gase.

Eigenschaften: Farbloses, geschmack- und geruchloses Gas vom spez. Gew. 1,10562 (bezogen auf Luft = 1). Sehr schwer zur Flüssigkeit zu kondensieren; Sdp. —183°; spez. Gew. des flüssigen Sauerstoffes beim Sdp. 1,13. Wenig löslich in Wasser; 1 Vol. Wasser absorbiert bei t° 0,04115—0,0010899 t + 0,000022563 t^2 Vol. Sauerstoff. Wird rasch absorbiert durch alkalische Pyrogallollösung oder salzsaure Lösung von Chromoazetat. 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm 1,429 g. Gewichtstabelle s. S. 16 u. 17.

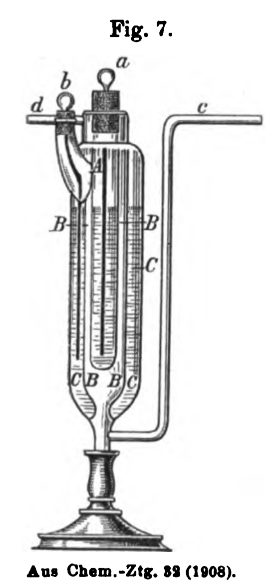
Ozon, O_3.

Aktiver Sauerstoff, Ozonum.

Darstellung von ozonreichem Sauerstoff.

Die Darstellung von ozonisiertem Sauerstoff zum Arbeiten im Laboratorium geschieht durch Einwirkung von stillen (dunklen) elektrischen Entladungen auf Sauerstoff. Benötigt man hochprozentiges Ozon, so empfiehlt sich die Verwendung eines Ozonisators von Siemens & Halske[2]).

Fig. 7.



Aus Chem.-Ztg. 32 (1908).

Als einfache Ozonerzeugungsapparate empfehlen sich unter anderen die folgenden:

1. Apparat von G. Müller[3]). Drei Zylinder sind in der aus Fig. 7 ersichtlichen Weise nach Art der Weinholdschen Gefässe ineinander geschmolzen. Die innerste Röhre (A) und die äussere (C) werden mit der die Belegung bildenden Flüssigkeit, etwa einer schwachen Salzlösung, gefüllt. Der mittlere Raum (B) ist der Gasraum, in dem sich unter dem Einfluss der stillen Entladung die Verwandlung des durchströmenden Sauerstoffes vollzieht. Die Gase werden bei c eingeführt und bei d in ozonisiertem Zustande abgeleitet. Die Zuführung des Stromes vom Induktorium oder des Wechsel-

[1]) Z. angew. Chem. **1892**, 323.

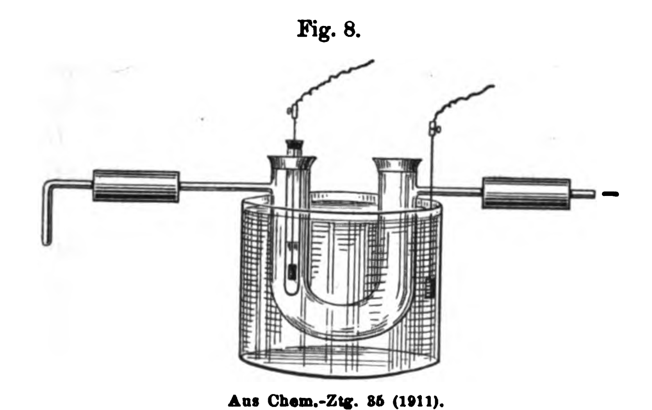
[2]) S. a. C. Harries, Ann. **343** (1905) 341; Ber. **39** (1906) 3667; Ber. **41** (1908) 1227; Ann. **374** (1910) 309; Untersuchungen über das Ozon, Verl. M. Springer 1916; E. Fonrobert, Das Ozon, Verl. von Ferd. Enke 1916; ferner E. Erdmann, Ber. **42** (1909) 1334.

[3]) Chem.-Ztg. **32** (1908) 1228.

stromes geschieht bei a und b, wo Drähte, die auch mit Drahtklemmen versehen sein können, in die Flüssigkeit von A und C eintauchen. Der Gasaustritt bei d kann auch mit Schliff unter Beigabe von passenden Schliffstücken versehen werden, da erfahrungsgemäss dort angesetzter Gummischlauch von Ozon stark angegriffen und leicht brüchig wird.

2. Apparat von Liebermann[1]). Mittels eines durchbohrten Korkstöpsels wird in den einen Schenkel eines U-förmigen Rohres eine starkwandige Eprouvette eingeführt und befestigt. Durch den Stöpsel der Eprouvette geht ein Platindraht, an dessen unteres Ende ein Stück Platinblech angeschweisst ist. Der andere Schenkel des U-förmigen Rohres wird mit einem Korkstöpsel verschlossen und dann das Ganze in ein starkwandiges Glasgefäss (Batterieglas) gestellt. Dieses sowie auch die Eprouvette werden bis zur Höhe mit Schwefelsäure von etwa

Fig. 8.



Aus Chem.-Ztg. 35 (1911).

1,4—1,5 spez. Gew. gefüllt. Um die U-förmige Röhre fest zu lagern. wird sie durch einen Ausschnitt einer zugleich als Deckel des Batterieglases dienenden Asbestplatte gesteckt. (In der Zeichnung weggelassen.) In die Schwefelsäure des Batterieglases taucht ein Stück Platinblech, welches mit einem Platindraht, der durch den Asbestdeckel hindurchgeführt wird, verbunden ist. Die Drähte werden mit dem Induktorium verbunden. Die Glasröhren für Luftzu- und -ableitung werden an die seitlichen Stützen der U-förmigen Röhre mit längeren durchbohrten Korkstöpseln angefügt. Zur Trocknung und Reinigung der zugeführten, sowie der ozonisierten Luft (letztere enthält, wenn Feuchtigkeit vorhanden war, Oxyde des Stickstoffes) können die nötigen Apparate in gleicher Weise mittels durchbohrter Korkstöpsel eingeschaltet werden. Es empfiehlt sich, sämtliche Korkstöpsel in Paraffin auszukochen, da auch sie etwas von Ozon angegriffen werden.

[1]) Chem.-Ztg. **35** (1911) 734.

3. Eine sehr zweckmässige Anordnung von Ozonisator und Apparatur, welche erlaubt, den Ozongehalt des Sauerstoffes zu jeder Zeit zu bestimmen, hat H. Brach[1]) angegeben. Er benutzt eine Batterie von Ozonisatoren von Siemens & Halske. Der aus der Bombe mit Hilfe des Reduzierventils entnommene Sauerstoff passiert zunächst die Gasuhr (statt dieser erweist sich auch ein Rotamesser der Rotawerke in Aachen als sehr praktisch), sodann drei Waschflaschen, von denen die beiden ersten konzentrierte Schwefelsäure enthalten, während die letzte mit Phosphorpentoxyd beschickt ist, die ein peinliches Trocknen des Sauerstoffes ermöglichen. Von da geht er durch einen Gummischlauch (der hier natürlich noch anwendbar ist) in den eigentlichen Ozonerzeugungsapparat. Dieser besteht aus einer Batterie von Siemens & Halske-schen Ozonröhrenelementen, in diesem besonderen Falle aus fünf, die untereinander durch Quecksilberverschlüsse verbunden sind. Hier wird der langsam durchströmende Sauerstoff durch die dunklen ultravioletten Entladungen des elektrischen Stromes in Ozon umgelagert. Die Stromquelle bildet der Strassenstrom (Wechselstrom von 110 Volt und 0,5 Amp.), der durch einen Transformator auf eine Hochspannung von 7000—8000 Volt gebracht wird. Dieser hochgespannte Strom wird den Ozonisatoren zugeführt.

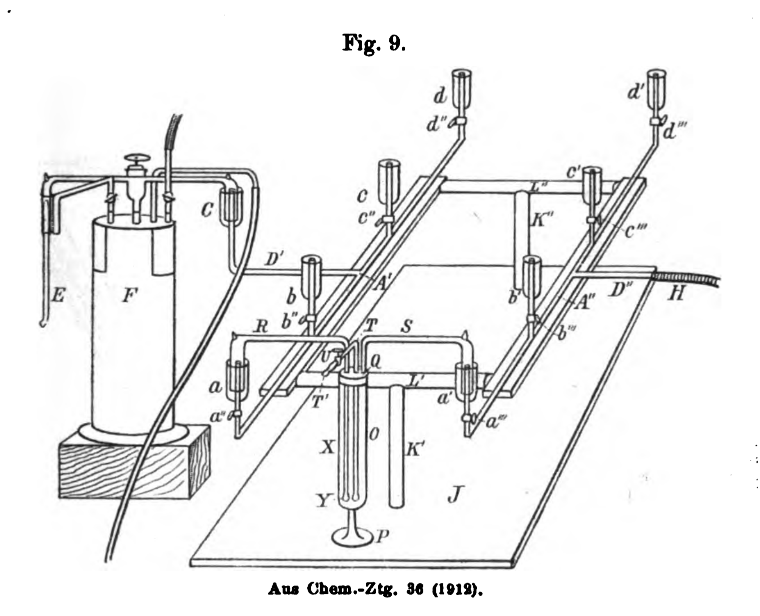
Nachdem der Sauerstoff mit Ozon angereichert die Ozonröhren passiert hat, wird er durch einen Zylinder, der mit Natriumbikarbonat in Stücken gefüllt ist, geleitet, wodurch er von etwa entstandenen Stickoxyden gereinigt wird, die von der Verunreinigung des Sauerstoffes durch Spuren von Stickstoff herrühren. Nun tritt der gereinigte ozonhaltige Sauerstoff in die Ozoneinleitungsapparate (Fig. 9). Diese sind durch ein System von Abzweigungen und Quecksilberverschlüssen so angeordnet, dass eine Parallelschaltung von vier Einleitungsgefässen von gleicher oder verschiedener Grösse, und auch ein leichtes Auswechseln der einzelnen Einleitungsgefässe unabhängig voneinander möglich ist. Durch ein verzinntes, biegsames Stahlrohr wird das Gas ins Freie geleitet. Bei den Verbindungen der einzelnen Gefässe sind natürlich Kautschukschläuche, da sie von Ozon angegriffen werden, ausgeschlossen; daher sind alle Gefässe, durch die Ozon strömt, mit Quecksilberverschlüssen untereinander verbunden, wobei der Druckregulierung des Sauerstoffes Aufmerksamkeit geschenkt werden muss; denn bei zu starkem Anwachsen des Druckes kommt es sonst vor, dass das Quecksilber aus den Verschlüssen herausgeschleudert wird. Beim Durchleiten von Ozon durch flüchtige Substanzen ist es leicht möglich, durch Verschieben des Gestelles, auf dem die Quecksilberverschlüsse ruhen, auf etwas über die doppelte

[1]) Chem.-Ztg. 36 (1912) 1325.

Breite eines Reaktionsgefässes je zwei Reaktionsgefässe, die wieder untereinander durch U-förmige Quecksilberverschlüsse verbunden werden, hintereinander zu schalten (Fig. 10), um dadurch die flüchtige Substanz, die mit dem Gasstrom mitgerissen wird, in den zweiten Gefässen, die nötigenfalls durch Einstellen in ein gemeinsames Gefäss oder durch einzelne Zylinder mit Wasser, Eis usw. gekühlt werden, aufzufangen.

Das System von Quecksilberverschlüssen, in welche die Einleitungsgefässe eintauchen, besteht aus zwei parallellaufenden Röhren A′ A″, auf welche Quecksilberverschlüsse a … d, a′… d′ aufgeschmolzen sind; jeder von diesen Verschlüssen ist mit einem Glashahn versehen, der einerseits

Fig. 9.



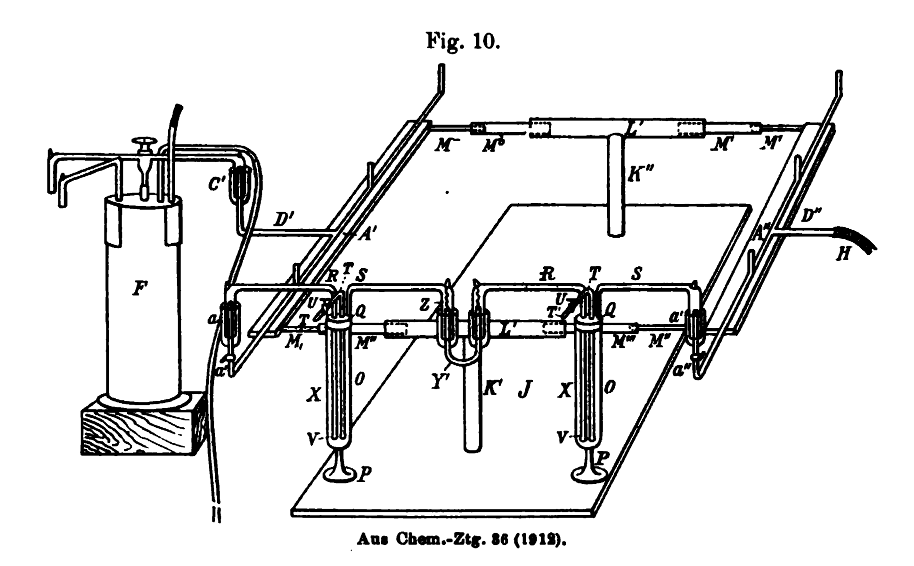
Aus Chem.-Ztg. 36 (1912).

die Regulierung des Gasstromes in jedem einzelnen Gefäss gestattet, andererseits bestimmte Verschlüsse absperren lässt, um ein Herausheben des betreffenden Gefässes zu ermöglichen. Von den zwei Hauptröhren geht in rechtem Winkel, horizontal je eine mit Quecksilberverschluss versehene Nebenröhre D′ D″ ab, von welchen die eine die Verbindung mit dem Messapparat E, die andere mit dem Abzugsrohr H herstellt. Dieses System von Quecksilberverschlüssen ruht auf einem in die Breite verstellbaren (Holz- oder Metall-) Gestell und ermöglicht so durch einfaches Ausheben der Gefässe deren leichtes Auswechseln. Das Gestell besteht aus einem breiten Fusse J, auf dem zwei Säulen K′ K″ zwei parallele Röhren L′ L″ in ihrer Längenmitte stützen. In jeder dieser Röhren befinden sich ausziehbar auf beiden Seiten je zwei schwächere Röhren, von welchen die schwächsten, jede mit der gegenüberliegenden,

zwei Lager N N′ tragen, auf denen die Quecksilberverschlüsse aufliegen und befestigt sind. Durch das Ausziehen der inneren Röhren kann das System auf etwas über die doppelte Breite gebracht werden[1]).

Die Reaktionsgefässe X sind ganz aus Glas gefertigt, mit Glasschliffen und Glashähnen versehen und so Kork oder Kautschuk vermieden. Ein solches Reaktionsgefäss besteht aus einem Glaszylinder von 3 cm lichter Weite (60 ccm Inhalt), welcher auf einen breiten Glasfuss P aufgeschmolzen ist. Die Schlankheit des Zylinders hat den Vorteil, dass die Lösung oder Suspension möglichst innig mit dem Ozonstrom in Berührung kommt. Oben verschliesst ihn eine eingeschliffene Verschlusskappe Q. Auf diese sind drei Glasröhren R S T voneinander

Fig. 10.



Aus Chem.-Ztg. 36 (1912).

in rechten Winkeln von 90° abstehend, aufgeschmolzen, von denen zwei R S zweimal rechtwinklig abgebogen, in eine vertikal gerichtete Erweiterung (Quecksilberverschlussoberteil) enden, mit welcher sie in die Quecksilberverschlüsse tauchen. Die dritte Röhre T ist einmal rechtwinkelig abgebogen, mit einem Glashahn und einer Schlaucholive versehen und dient zum etwaigen Einleiten von Kohlensäure (bei gewissen leicht explosiven Ozoniden). Diese Röhre sowie eine der zwei anderen gehen durch die Glaskappe durch, bis nahe an den Boden des Zylinders, wo sie in eine mit kleinen Löchern versehene Kugel endigen, wodurch eine feine Verteilung der Gase ermöglicht wird.

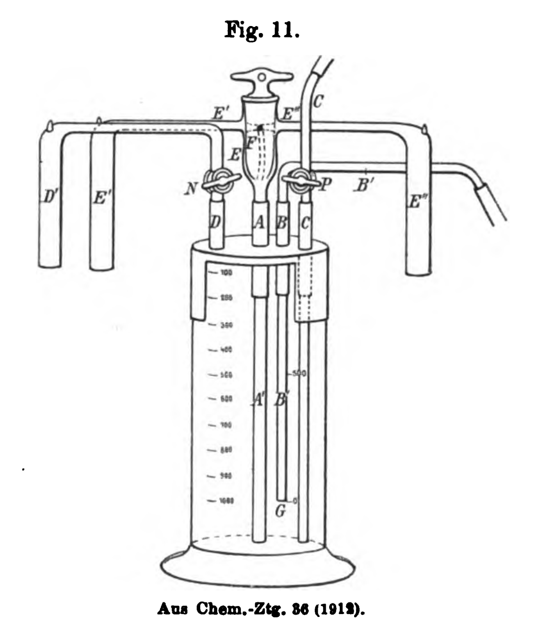
Zur quantitativen Ozonbestimmung im Sauerstoff hat H. Brach einen Apparat konstruiert, der sich als praktisch erweist und den Vorteil

[1]) Dieses System von Ozonreaktionsgefässen ist durch ein Patent geschützt.

hat, dass er, stets in der Reihe der Apparate eingeschaltet[1]) durch einfache Umstellung eines Dreiweghahnes von Zeit zu Zeit Ozonbestimmungen ausführen lässt. Der Ozonstrom wird nur für eine Minute mittels des genannten Dreiweghahnes in den Messapparat geleitet, hier 1 Liter Gas abgemessen und durch Umstellen des Dreiweghahnes der Strom wieder in die Einleitungsgefässe geleitet.

Dieser Messapparat besteht, wie die Fig. 11 zeigt, aus einem graduierten Messzylinder von etwas über 1000 ccm Fassungsraum, der mit Wasser angefüllt ist. Oben ist er durch eine gasdicht angekittete

Fig. 11.



Aus Chem.-Ztg. 36 (1912).

Messingklappe verschlossen, in welche vier Messingröhren, die eine A im Zentrum, die anderen B C D symmetrisch um diese, eingelötet sind. Drei Röhren A C B, unter ihnen die mittlere A, ragen ungefähr 3 cm über die Messingkappe nach aussen und innen. Die vierte D schneidet innen mit der Messingkappe ab. In diese Messingröhren sind vier Glasröhren eingekittet. Durch die mittlere, etwas weitere Röhre geht ein entsprechend kräftiges Glasrohr A', dessen unteres Ende ungefähr 1 cm vom Boden des Zylinders absteht, während das obere Ende sich zu einer Tulpe E erweitert, in welcher ein Dreiweghahn F eingeschliffen ist. An die Tulpen sind zu beiden Seiten Röhren horizontal angeschmolzen, die im Quecksilberverschlussoberteile endigen und die Verbindung zwischen Ozonerzeuger und Einleitungsgefässen durch den Dreiweghahn her-

[1]) Es empfiehlt sich, die Einschaltung nach dem Zylinder G vorzunehmen.

stellen. Das Rohr B′ reicht mit seinem unteren Ende bis in die Höhe einer Marke G (0—1000), welche, von der Messingkappe an nach abwärts gerechnet, 1000 ccm anzeigt[1]) und gestattet so das automatische Abmessen eines Gasvolumens von 1 Liter, indem das Wasser so lange oben (B′) ausfliesst[2]), bis die Marke erreicht ist, und dann das überschüssige Gas auf demselben Wege entweicht. Durch das Rohr C′ kann aus einer erhöht stehenden Flasche Wasser eingelassen werden, um das abgemessene Gasquantum quantitativ durch Rohr D′ in den Titrierkolben überzutreiben. Der Titrierkolben ist mit einem Kautschukstöpsel (der hier natürlich anwendbar ist, da Ozon in der Lösung absorbiert wird) verschlossen, durch den eine kurze, beiderseits offene Glasröhre geht, mittels deren der Kolben mit der Aussenluft kommuniziert. Eine zweite längere Röhre, die an ihrem oberen Ende einen Quecksilberverschluss trägt, läuft unten in eine mit feinen Löchern versehene Kugel aus. In dem Kolben befindet sich Jodkaliumlösung. Die Röhren B′ C′ D′ sind überdies mit eingeschliffenen Glashähnen versehen. Das benutzte (destillierte) Wasser wird natürlich vorerst mit Ozon gesättigt[3]).

Der Gang der Analyse ist nun folgender: Durch Drehen des Dreiweghahnes um 90° und gleichzeitiges Ingangsetzen des Aspirators durch Oeffnen der Hähne wird das Gas in den Messapparat eingeleitet. Ist das Niveau des Wassers bis zur Marke (0—1000) gesunken, so stellt man zuerst den Aspirator ab, dreht dann den Dreiweghahn um 90° zurück, wodurch der Gasstrom wieder in die Einleitungsgefässe gesendet wird. Den etwas erhöhten Gasdruck im Messzylinder lässt man durch kurzes Oeffnen und Schliessen des Dreiweghahnes N sich ausgleichen, worauf man zur Uebertreibung des Gases in den Titrierkolben schreiten kann. Zu diesem Zwecke stellt man jetzt den Dreiweghahn N so, dass er den Weg durch das Rohr D′ freigibt, öffnet den Hahn der erhöht stehenden Flasche und den Hahn P der Röhre C′ und lässt in langsamem Strome Wasser in den Apparat einfliessen. Dadurch wird allmählich das Gas durch Röhre D′ in den Titrierkolben übergetrieben, es perlt durch die darin befindliche Absorptionsflüssigkeit empor und gibt an diese quantitativ sein Ozon ab.

In den Titrierkolben (1 Liter) werden 20 ccm einer neutralen 10proz. Jodkaliumlösung mit destilliertem Wasser auf einen halben Liter aufgefüllt. Nach dem Durchleiten des Gases wird mit 10 ccm

[1]) Natürlich mit Berücksichtigung des Volumens der eintauchenden Röhren.

[2]) Bei dem schwachen Gasstrom, der in der Regel benutzt wird, ist es notwendig, bei B′ durch einen Aspirator K Wasser abzusaugen, um nicht in dem Messgefäss einen zu hohen Druck zu erzeugen, der ein Herausspringen des Quecksilbers aus den Verschlüssen zur Folge hätte.

[3]) Der Messapparat ist durch Patent geschützt.

verdünnter Salzsäure (die Lösung färbt sich dunkelgelb) angesäuert, einige Tropfen Stärkelösung zugesetzt, worauf Blaufärbung eintritt, und dann mit $n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe titriert. Die Lösung darf vor dem Einleiten nicht angesäuert werden, da sonst zu hohe Werte erhalten werden[1]). Die Umsetzung zwischen Kaliumjodid und Ozon verläuft nach der Gleichung $O_3 + 2KJ + H_2O = 2KOH + O_2 + J_2$. Während die früher angewendeten Methoden nach Ladenburg und die Verbesserung Treadwells[2]) eine Analysendauer von mehr als einer halben Stunde erfordern, ist es nach obiger Methode möglich, genaue Resultate schon nach längstens 15 Minuten zu erhalten.

Ganz hochprozentiges Ozon erhält man nach E. Erdmann[3]), wenn man den ozonisierten Sauerstoff durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäss streichen lässt. Es verdichtet sich dann das Ozon zusammen mit etwas Sauerstoff zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die nach der Entfernung des Kühlmittels zuerst hauptsächlich den Sauerstoff, dann fast reines Ozongas verdampfen lässt. Beim Arbeiten mit dem kondensierten Ozon ist Vorsicht geboten, da sich dasselbe zuweilen plötzlich explosionsartig zersetzt.

Eigenschaften: Farbloses Gas von eigentümlichem, Kopfschmerzen verursachendem Geruch, der bei grösserer Konzentration chlorähnlich ist. Sdp. —119°. Spez. Gew. des Gases 1,658 (Luft = 1). Bei normalem Druck und gewöhnlicher Temperatur löst 1 Liter Wasser nur 0,98 g Ozon. Leichter löst es sich in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff mit blauer Farbe. Konzentriertes Ozon explodiert bei raschem Erwärmen mit größter Gewalt. Lässt sich durch flüssige Luft zu einer tief indigoblauen Flüssigkeit verdichten.

Fluor, F.

Darstellung durch elektrolytische Zersetzung wasserfreier, mit Kaliumfluorid versetzter Flußsäure nach Moissan[4]):

Zur Darstellung dient ein besonderer Apparat. Er besteht aus einer etwa 160 ccm fassenden U-Röhre aus Platin (s. Fig. 12). Die Stopfen. durch welche die Elektroden hindurchgehen, bestehen aus Flußspatzylindern F. welche von dickem Platinblech umgeben sind, worin das

---

[1]) Bestimmung des Ozongehaltes von ozonisiertem Sauerstoff nach Schönbein. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie 1907, II, S. 516.

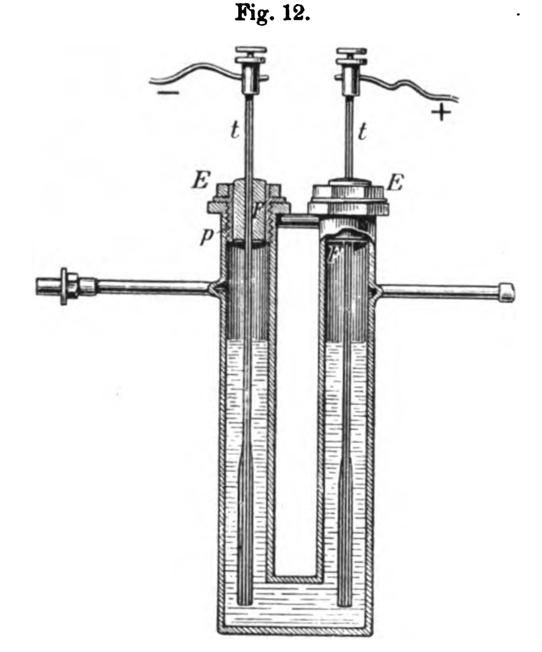
[2]) Treadwell, loc. cit., S. 517—520.

[3]) Ber. **37** (1904) 4739.

[4]) Compt. rend. **102** (1886) 1543; **103** (1886) 202. 256, 850; **109** (1889) 862; Ann. Chim. Phys. (6) **24** (1891) 224; Bull. soc. Chim. (3) **5** (1891) 880; s. a. Moissan, Fluor und seine Verbindungen, ins Deutsche übersetzt von T. Zettel, Berlin 1900.

Schraubengewinde p eingeschnitten ist, um die Stopfen in den Schenkeln der U-Röhre zu befestigen. Der Apparat wird durch Methylchlorid (oder durch eine Mischung von Eis und Salz) auf —23° gehalten; man kann diese Temperatur konstant erhalten, indem man durch ein passend angebrachtes Rohr einen mässig starken, trockenen Luftstrom auf die Oberfläche des Chlormethyls einwirken lässt. Die als Elektroden dienenden Platin-Iridium-Drähte werden durch starke Platindrahtspiralen mit den Polen der Batterie verbunden. Es genügt ein Strom, den eine Batterie von 20 Bunsenelementen liefert. Um das Fluor von mit-

Fig. 12.



Aus Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chemie.

gerissenen Fluorwasserstoffdämpfen zu befreien, wird hinter den zur Elektrolyse dienenden Apparat eine kleine, 40 ccm fassende Platinschlange eingefügt, die durch Methylchlorid auf ca. —50° erhalten wird, wodurch der grösste Teil des Fluorwasserstoffes kondensiert wird. Die geringe Menge des im Gase noch vorhandenen Fluorwasserstoffes (entsprechend der Dampfspannung desselben bei —50°) wird durch in zwei Platinröhren befindliche Stücke von neutralem Natriumfluorid zurückgehalten.

Die einzelnen Teile des Apparates sind untereinander durch Mutter- und Klemmschrauben, zwischen welchen Bleiringe eingepresst sind, verbunden. Das Blei bedeckt sich durch die Einwirkung des Fluors oberflächlich mit einer Schicht von weissem Bleifluorid. Die

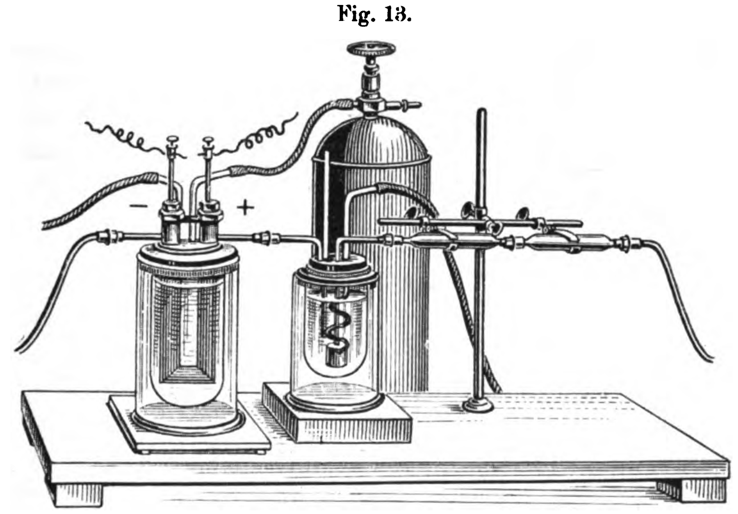
hiebei stattfindende Volumvergrösserung veranlasst Bildung hermetischer Verschlüsse.

Die Elektrolyse wird ausgeführt mit einem Strom von 4 Amp. und 38 Volt. Zu jedem Versuche werden 90—100 ccm Fluorwasserstoff und 20—25 g saures Kaliumfluorid (KF · HF) verwendet; die Mischung wird in den gekühlten Apparat gebracht.

Mit dem beschriebenen Apparat lassen sich in der Stunde 2 bis 4 Liter Fluor erhalten.

Der Umstand, dass bei der Darstellung des Fluors in einem Platinapparat dieser angegriffen und ziemlich rasch unbrauchbar wurde, veranlasste Moissan[1]), später einen aus Kupfer gefertigten Apparat zu verwenden. Für die Elektroden wurde Platin beibehalten.

Fig. 13.



Aus Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chemie.

O. Ruff und R. Ipsen[2]) verwendeten an Stelle des Methylchlorids eine Chlorkalziumkältemischung als Kühlmittel und zur Kondensation des mitgerissenen Fluorwasserstoffes ein in flüssiger Luft gekühltes Kupfergefäss.

Eigenschaften: Giftiges Gas von grünlichgelber Farbe, heller als Chlor, von äusserst stechendem Geruch. Sdp. — 187°. Zersetzt Wasser unter Ozonbildung. Verbindet sich mit Wasserstoff schon in der Kälte und im Dunkeln unter Auftreten einer sehr heissen, rotgesäumten Flamme. Reagiert mit fast allen Elementen. Glas wird von feuchtem Fluor lebhaft angegriffen; trockenem Fluor gegenüber ist es ziemlich beständig.

[1]) Compt. rend. **128** (1899) 1543.
[2]) Ber. **36** (1903) 1777.

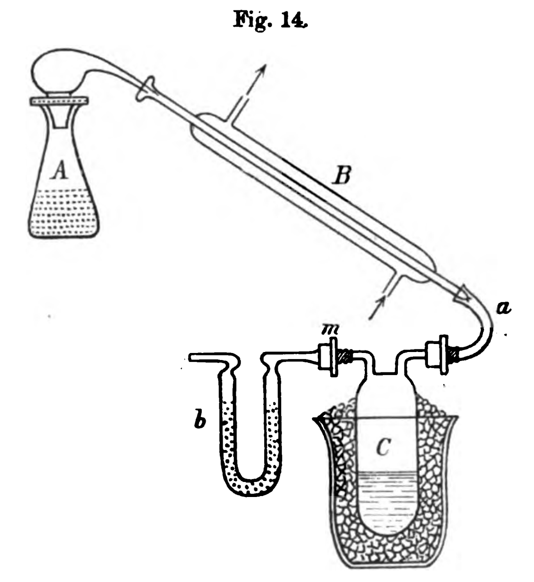
Fluorwasserstoff, HF.

Fluorwasserstoffsäure, Flußsäure, Acidum hydrofluoricum.

I. Wasserfreier Fluorwasserstoff.

Nach O. Ruff und W. Plato[1]) verfährt man folgendermassen: Man trocknet das käufliche Fluorwasserstoff-Kaliumfluorid (HKF_2) in eisernen Schalen von 13 cm Durchmesser, welche in Vakuumexsikkatoren mit Porzellanuntersatz, deren Boden mit Sand oder Eisenfeile bedeckt ist, eingesetzt werden. Zur Aufnahme der Feuchtigkeit dient frisch geschmolzenes Aetzkali in flachen Sandbadschalen. Nach dem Eva-

Fig. 14.



Aus Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 (1904).

kuieren erhitzt man die Exsikkatoren im Sandbade auf 150° 1—2 Tage lang, wobei man immer nach 6—8 Stunden das Salz in einem Eisenmörser frisch zerreibt und das Aetzkali frisch schmilzt.

Das trockene Salz wird in einer Platinretorte A (s. Fig. 14) mit Helm, welche nur bis zu $^2/_3$ gefüllt sein darf, langsam erhitzt, die entweichende Flußsäure wird in dem Platinkühler B verdichtet und durch das kupferne Verbindungsstück a mit Messinggewinde dem in einer Kältemischung befindlichen Kupferballon C von 500 ccm Inhalt, der in seinem unteren Teile ohne Naht getrieben ist, zugeführt. Zur Abhaltung von Feuchtigkeit ist er mit einem kupfernen, mit Chlorkalzium gefüllten Rohr b versehen.

[1]) Ber. **37** (1904) 675.

Die Dichtungen werden, soweit nötig, bei Platin auf Platin mit Schwefel, bei Platin auf Kupfer mit Platinfolie hergestellt.

Wenn der Boden der Retorte rotglühend wird, ist die Operation beendet. Der Kupferballon C wird nun durch die Verschlußstücke m auf beiden Seiten nach Anlegen von Bleidichtungen verschlossen. Die wasserfreie Säure kann dann beliebig lang aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Der wasserfreie Fluorwasserstoff ist eine sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 19,4° siedet. Er raucht an der Luft und ist stark hygroskopisch. Der niedrige Siedepunkt der wasserfreien Säure kann zur Entstehung von Explosionen Veranlassung geben, wenn die Flüssigkeit in Platinflaschen, auf die ein mit Paraffin überzogener Deckel luftdicht aufgeschraubt ist, aufbewahrt wird.

Der Dampf der Flußsäure ist sehr ätzend und giftig; er verursacht Schmerzen unter den Fingernägeln; kleine Tropfen, selbst der wässerigen Säure, rufen auf der Haut weisse, heftig schmerzende Flecken hervor, die vereitern. Bringt man wasserfreie Säure mit den Fingern in Berührung, so tauche man diese sofort einige Zeit in eine 3proz. Ammoniaklösung oder in 10proz. Ammoniumkarbonatlösung! Den besten Schutz gewähren Gummihandschuhe.

II. Wässerige Fluorwasserstoffsäure.

Man erhitzt 1 Teil kieselsäurefreien Flußspat in einer Retorte aus Platin oder Blei (letztere darf nicht mit Zinn gelötet sein!) mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und fängt die übergehende Säure in einer mit Wasser beschickten eisgekühlten Vorlage aus Platin oder Blei auf. Um die Bildung einer schwer aus der Retorte zu entfernenden Masse zu verhindern, kann man auch den Flußspat mit der gleichen Menge Gips vermengen und dann erst Schwefelsäure einwirken lassen.

An Stelle des Flußspates kann man auch Kryolith verwenden. Man bringt dann auf 1 Teil Kryolith $2^1/_2$ Teile Schwefelsäure in Anwendung.

Den Hals der Retorte lässt man nur wenig in das vorgelegte Wasser eintauchen, oder man stellt in die aus Blei gefertigte Vorlage eine Platinschale mit Wasser; der übergehende Fluorwasserstoff wird rasch absorbiert.

Reinigung der wässerigen Fluorwasserstoffsäure[1].

Enthält der angewandte Flußspat Kieselsäure, so geht mit dem Fluorwasserstoff Siliziumtetrafluorid über. Dasselbe entwickelt sich schon in der Kälte in Blasen aus dem Gemisch von Flußspat und Schwefelsäure und kann deshalb durch mehrtägiges Stehen desselben

[1]) Nach Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. (1893) S. 128.

entfernt werden. Man kann es auch durch Eintropfen einer wässerigen Lösung von Kaliumfluorid fällen; man giesst dann vom Kieselfluorkalium ab und destilliert.

Verunreinigung des Flußspates durch Bleiglanz oder Schwefelkies hat Uebergehen von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff zur Folge, die sich unter Schwefelabscheidung zersetzen.

Zur Entfernung von Arsen, Eisen, Blei, Kalzium, Schwefelsäure, schwefliger Säure, Kieselfluorwasserstoffsäure verdünnt man auf einen Gehalt von weniger als 40% Fluorwasserstoff, leitet überschüssigen Schwefelwasserstoff ein, setzt mehr Kaliumkarbonat zu als zur Bindung der (vorher ermittelten) Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure erforderlich ist, giesst vom Bodensatz ab, entfernt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Silberkarbonat, Silberfluorid oder Silberoxyd und destilliert aus einer Bleiretorte mit Platinkühlrohr, die in ein auf 160—240° erhitztes Oelbad gestellt wird. Berührung der reinen Säure mit Blei ist zu vermeiden[1]).

Aufzubewahren ist die wässerige Säure in Gefässen aus Platin, Kautschuk, Hartgummi, Blei; wenig sicher ist es, Glasflaschen zu verwenden, deren Inneres mit Paraffin überzogen ist.

Spezifisches Gewicht wässeriger Flußsäurelösungen bei 20° nach Winteler[2]).

% HF	spez. Gew.	% HF	spez. Gew.	% HF	spez. Gew.	% HF	spez. Gew.	% HF	spez. Gew.	% HF	spez. Gew.
1	1,003	10	1,038	19	1,069	27	1,095	35	1,117	43	1,138
2	1,007	11	1,041	20	1,072	28	1,098	36	1,120	44	1,141
3	1.011	12	,045	21	1,076	29	1,101	37	1,122	45	1,143
4	1,014	13	1,049	22	1,079	30	1,104	38	1,125	46	1,146
5	1,018	14	1,052	23	1,082	31	1,106	39	1,127	47	1,149
6	1,023	15	1,055	24	1,086	32	1,109	40	1,130	48	1,152
7	1,027	16	1,059	25	1,089	33	1,112	41	1,133	49	1,154
8	1,030	17	1,062	26	1,092	34	1,114	42	1,136	50	1,157
9	1,035	18	1,066								

Prüfung der wässerigen Fluorwasserstoffsäure[3]).

Rückstand. 10 g dürfen nach dem Verdunsten und Glühen im Platintiegel nur einen sehr geringen Rückstand (0,2—0,4 mg) hinterlassen.

Schwefelsäure. 2 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt mit Salzsäure und einigen Tropfen Bariumchloridlösung versetzt; innerhalb 5 Minuten darf kein Niederschlag entstehen.

[1]) Hamilton, Chem. News **60** (1889) 252.

[2]) Z. angew. Chem. **15** (1902) 33.

[3] Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp., S. 129.

Arsen, Schwermetalle, Erden usw. a) 10 g werden mit 40 ccm Wasser verdünnt und mit überschüssigem Schwefelwasserstoff behandelt. Es darf kein gelber oder dunkler Niederschlag entstehen.

b) 5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt; nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, Ammoniumkarbonat, Natriumphosphat darf keine Trübung entstehen.

Siliziumfluorwasserstoff. Die verdünnte wässerige Lösung darf in der Kälte mit Chlorkaliumlösung keinen Niederschlag geben.

Chlor, Cl.

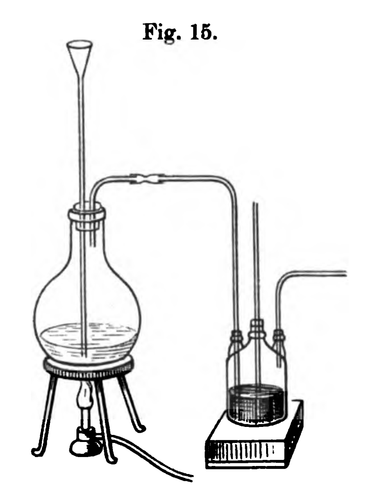
Chlorum.

I. Chlorgas.

1. Aus Braunstein und Salzsäure.

Man füllt einen Kolben von 1 Liter Inhalt (Fig. 15) mit Braunstein in erbsengrossen bis haselnussgrossen Stücken, legt eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche vor und giesst durch ein Trichterrohr $^1/_2$ Liter konzentrierte Salzsäure zu. Man erwärmt anfangs gelinde, dann stärker, bis die Chlorentwicklung allmählich nachlässt.

Fig. 15.



Um beim Einfüllen des Braunsteines ein Zerschlagen des Kolbens zu vermeiden, giesst man erst Wasser in den Kolben; vor dem Zusatz der Salzsäure entfernt man dasselbe wieder.

Einen sehr zweckmässigen entsprechenden Apparat (Fig. 16) beschreibt Arendt[1]) folgendermassen:

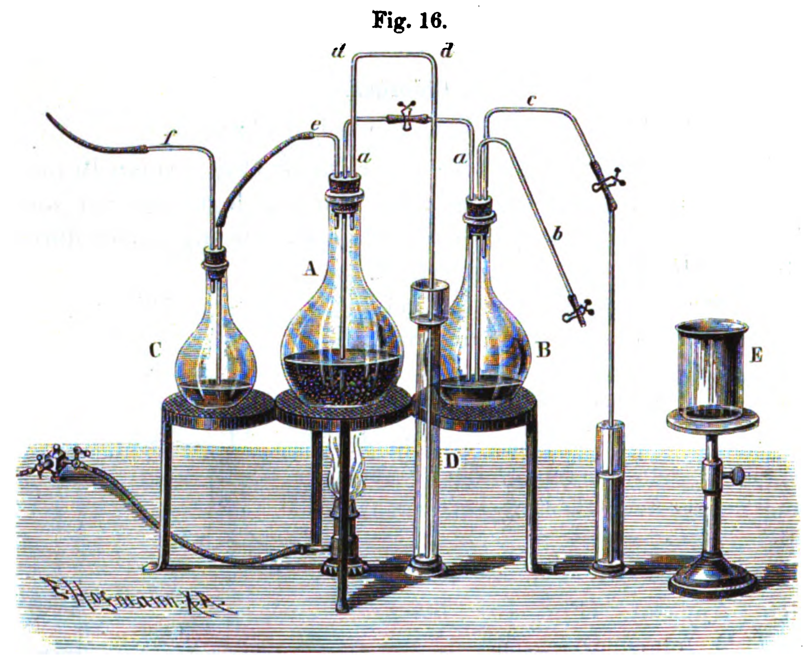
Auf einem Eisengestelle werden drei grosse Kolben nebeneinander aufgestellt und durch geeignete Halter so befestigt, dass sie bei einem etwaigen Transport des Apparates nicht umfallen können. Der mittlere Kolben A ist der eigentliche Chlorentwicklungsapparat; er hat einen Inhalt von 3 Liter oder etwas mehr; die beiden anderen Kolben sind von entsprechender Grösse. Alle drei Kolben sind mit durchbohrten Kautschukstöpseln verschlossen. A und B haben je drei, C zwei Durchbohrungen. Aus B gehen drei Glasröhren ab: c dicht unter dem Stöpsel mündend, a und b bis auf den Boden reichend, beide unten schräg abgeschliffen; c und b sind mit

---

[1]) Technik der anorg. Experimentalchemie 366 (1910); Fig. ebendaher.

kurzen Schlauchstücken und Quetschhähnen versehen und können dadurch mit einer längeren Röhre verbunden werden. A hat in der einen Durchbohrung seines Stöpsels das Rohr a, das bis auf den Boden reicht und unten schief abgeschliffen ist. Es ist so lang und so gebogen, dass es mit a aus B durch ein kurzes Kautschukschlauchstück verbunden werden kann; d mündet dicht unter dem Stöpsel und ist aussen so verlängert, dass es bis auf den Boden eines hohen, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Fusszylinders reicht; es dient als Sicherheitsrohr; e mündet gleichfalls dicht unter dem Stöpsel und ist mit einem Rohre der Flasche C verbunden, welches in dieser bis auf den Boden

Fig. 16.



Aus Arendt, Experimentalchemie.

reicht und hier schief abgeschliffen ist; f endlich endet dicht unter dem Stöpsel C und dient als Gasableitungsrohr.

Um den Apparat in Tätigkeit zu setzen, füllt man zuerst den Bauch des Kolbens A etwas über die Hälfte mit erbsen- bis haselnussgrossen Stücken Braunstein, setzt dann, indem man hiebei den Kolben horizontal hält, den Stöpsel mit seinen drei Röhren luftdicht auf und bringt den Kolben an seinen Platz. Dann füllt man in B etwa 1 Liter konzentrierte Salzsäure, setzt den Stöpsel mit seinen drei Röhren ein, bringt ihn ebenfalls an seinen Platz, schiebt über die Röhre b einen Quetschhahn und verbindet a mit a durch ein starkwandiges, gut schliessendes Kautschukrohr; endlich füllt man in C 200—300 ccm

konzentrierte Schwefelsäure, setzt den Kork mit seinen Röhren auf und verbindet, wie die Fig. 16 zeigt, die eine mit e, die andere mit dem Apparate, in welchem das Chlor wirken soll. Man braucht nun noch einige kurze Stücke Kautschukrohr zum Verschliessen der äusseren Glasröhren des Kolbens B. Man wählt hierzu 3—4 cm lange Schlauchenden aus und verschliesst dieselben auf der einen Seite entweder mit Glasstöpsel oder durch einen Quetschhahn. (Alle Quetschhähne sind so eingerichtet, dass sie über das Glasrohr geschoben werden können, wodurch die betreffende Kautschukröhre geöffnet wird; man kann dafür auch Schraubenquetschhähne anwenden).

Soll die Chlorentwicklung beginnen, so verschliesst man b und c am Ende, löst den Quetschhahn zwischen a und a und erwärmt B durch Unterschiebung der Lampe. (Die Kolben A und B stehen auf Drahtnetzen). Die in B enthaltene konzentrierte Salzsäure gibt Chlorwasserstoff ab, welcher, da er nicht entweichen kann, die flüssige Säure durch a drückt. Sobald dies geschehen, schliesst man das Kautschukrohr zwischen a und a durch Ueberschieben des Quetschhahnes und setzt die Lampe unter A, worauf die Chlorentwicklung sogleich beginnt und so lange anhält, bis die Salzsäure erschöpft ist, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist. Das entwickelte Chlor wird in der Flasche C gewaschen und von dort nach dem betreffenden Apparate hingeleitet. Will man den Versuch unterbrechen, so braucht man nur einen Quetschhahn über das Kautschukrohr f zu schieben und hernach denjenigen zwischen a und a zu öffnen. Das Rohr b bleibt geschlossen, c aber wird geöffnet und mit einem langen Glasrohre verbunden. Dieses taucht unten in Kalilauge. Die Lampe bleibt so lange unter A stehen, bis durch den Gasdruck alle Säure nach B hinübergetrieben ist. Chlor, welches hier mit übergeht, wird von der Kalilauge absorbiert. Nachher entfernt man die Lampe und schliesst der Sicherheit wegen den Quetschhahn zwischen a und a; in wenigen Minuten ist der ganze Apparat vollständig ausser Tätigkeit gesetzt. Soll die Entwicklung nach kürzerer oder längerer Zeit wieder beginnen, so öffnet man a, schliesst b und c, öffnet f und setzt die Lampe unter B; dann verfährt man weiter, wie vorher angegeben ist, worauf nach wenigen Minuten die Chlorentwicklung beginnt.

Die Säure ist nach einiger Zeit erschöpft. Auf folgende sehr einfache Weise wird sie durch frische ersetzt: Man schliesse, nachdem die Chlorentwicklung vollständig aufgehört hat, a—a und c, verbinde b, dessen Hahn man öffnet, mit einem langen Glasrohre, setze ein grosses, mehr als 1 Liter fassendes Becherglas unter und erwärme B durch Untersetzen der Lampe; alsbald wird die Flüssigkeit aus B, die man zuvor aus A in der angegebenen Weise bis nach B getrieben hat, durch

den Druck des sich entwickelnden Dampfes in die Röhre b hinaufgedrückt und fliesst durch diese, welche als Heber wirkt, ab. Man kann die Lampen entfernen, muss aber selbstverständlich c öffnen, damit Luft nachströmen kann. Ist der Ballon A auf diese Weise geleert, so schliesst man c, lässt a—a verschlossen, b offen, und erwärmt die in B zurückgebliebene Flüssigkeitsmenge, um den Ballon mit Dampf zu füllen und die Luft teilweise durch c hinauszutreiben. Währenddessen zieht man von b Kautschukschlauch und Quetschhahn ab und schiebt rasch mittels eines zuvor in die richtige Höhe gebrachten Tischchens ein grosses Becherglas E mit konzentrierter Salzsäure unter; dann entfernt man die Lampe. Durch Kondensation der Dämpfe in B entsteht ein luftverdünnter Raum; die äussere Luft drückt die Säure durch b empor, und sobald dieses Rohr zu fliessen beginnt, öffnet man a—a oder c, worauf die Säure von selbst durch den Heber b ganz in die Flasche B überfliesst. Sobald dies geschehen, ist der Apparat zum neuen Gebrauche fertig; Ausfüllen und Einfüllen der Säure nimmt bei einiger Uebung des Experimentierenden nur wenige Minuten in Anspruch.

Die Sicherheitsvorrichtung D verhütet jede Gefahr, welche eintreten könnte, wenn entweder irgendeines der Rohre a, e resp. f oder der Apparat, durch welchen man das Chlor leitet, selbst verstopft wäre. Das Gas entweicht dann ungehindert durch die Schwefelsäure in D.

Dieser Apparat kann, wenn die Kautschukverschlüsse gut sind, monatelang unbenutzt stehen und wird dennoch ohne weitere Vorbereitung sogleich wieder eine regelmässige Chlorentwicklung gestatten, sobald man die Lampe unter A setzt.

2. Aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure.

Man lässt auf ein Gemisch von Braunstein (6 Teile) und Kochsalz (3 Teile) verdünnte, noch warme Schwefelsäure (20 Teile), die man durch Vermischen konzentrierter Schwefelsäure mit der gleichen Menge Wasser erhalten, einwirken. Nach dem Umschütteln beginnt die Entwicklung von fast wasserfreiem Chlorgas; gegen Ende des Versuches ist es notwendig, die Reaktion durch Erwärmen zu unterstützen.

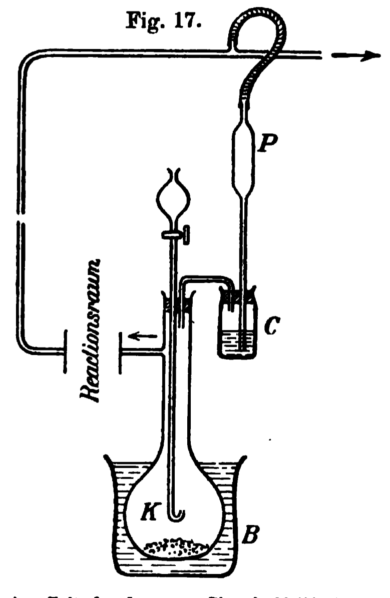
3. Aus Kaliumpermanganat und Salzsäure[1]).

Mit Hilfe eines Apparates von Lewis und Wedekind[2]) lässt sich das Chlor in gleichmässigem Strom gewinnen, wenn man Salzsäure vom spez. Gew. 1,16 aus einem unten umgebogenen Tropftrichter zu

[1]) C. Graebe, Ber. **35** (1902) 43.
[2]) Z. angew. Chem. **22** (1909) 580.

Permanganatkristallen fliessen lässt, die sich in einem mit kaltem Wasser (in B) gekühlten Kolben K befinden. Zur Regulierung des Druckes dient die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Ventilflasche C. Die Pipette P ist im Stopfen verschiebbar. Ragt sie aus der Schwefelsäure heraus, so kann das Gas in den Abzug entweichen, taucht sie ein, so strömt das Gas in den Reaktionsraum und entweicht in die Luft erst dann, wenn es eine der Stellung der Pipette entsprechende Säule von Schwefelsäure in die Pipette hinaufgedrückt hat.

Fig. 17.



Aus Zeitschr. f. angew. Chemie 22 (1909).

Man lässt zu 10 g des reinen gepulverten Salzes durch den Tropftrichter 60—65 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,17) tropfen. Man erhält so einen gleichmässigen Strom von Chlorgas, der vollkommen sauerstoffrei ist. Nach L. Wöhler und S. Streicher enthält das auf diese Weise dargestellte Chlor Sauerstoff. Beide Autoren empfehlen zur Darstellung von reinem Chlor insbesondere das künstlich gefällte Mangandioxydhydrat (86 % nach E. Merck) [1]).

4. Aus Chlorkalk und Salzsäure [2]).

Benötigt man eine grössere Menge Chlor oder des öfteren eine kleine Menge, so ist es zweckmässig, die Entwicklung im Kippschen Apparat vorzunehmen. Nachdem man durch den Tubus t die Kugel K des Kippschen Apparates mit Chlorkalkwürfeln (s. unten) beschickt hat, giesst man verdünnte Salzsäure (spez. Gew. 1,12) zu. Zur Reinigung leitet man das entwickelte Chlorgas in eine mit etwas Wasser beschickte Waschflasche und dann durch konzentrierte Schwefelsäure.

Da nach dem Schliessen des Hahnes das in K befindliche Chlor von der Säure absorbiert wird, so dass die Säure emporsteigt und wiederum Chlor entwickelt, so bläst man, um eine trennende Gasschicht zu erhalten, Luft in den Apparat [3]). Soll der Apparat längere Zeit nicht benutzt werden, so empfiehlt es sich, die Säure auszugiessen.

[1]) Ber. **46** (1913) 1596.
[2]) Boissenot, J. Pharm. (3) **15**, 185; J.-B. **1849**, 588.
[3]) Cl. Winkler. Ber. **20** (1887) 184.

Chlor-

Berechnet von L. Vanino

Gewichte eines Kubikzentimeters Chlor in mg für einen

1 ccm Cl bei 0° und 760 mm wiegt 0,08995 . 35,46 mg.

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer 13—19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm, 4 mm ab 25° in

Barometer mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg
700	2,7967	2,7844	2,7719	2,7599	2,7474	2,7347	2,7212	2,7084	2,6952	2,6822	2,6701
702	2,8049	2,7924	2,7801	2,7680	2,7552	2,7421	2,7296	2,7162	2,7031	2,6900	2,6775
704	2,8123	2,8003	2,7878	2,7758	2,7634	2,7499	2,7372	2,7241	2,7109	2,6978	2,6854
706	2,8211	2,8084	2,7960	2,7839	2,7715	2,7577	2,7450	2,7322	2,7187	2,7059	2,6935
708	2,8290	2,8165	2,8042	2,7917	2,7795	2,7658	2,7528	2,7400	2,7265	2,7137	2,7013
710	2,8371	2,8247	2,8119	2,7999	2,7877	2,7739	2,7609	2,7478	2,7347	2,7215	2,7091
712	2,8453	2,8325	2,8201	2,8080	2,7953	2,7816	2,7683	2,7559	2,7425	2,7294	2,7169
714	2,8534	2,8407	2,8283	2,8159	2,8035	2,7900	2,7762	2,7637	2,7503	2,7372	2,7247
716	2,8616	2,8488	2,8361	2,8240	2,8112	2,7978	2,7843	2,7715	2,7581	2,7450	2,7324
718	2,8694	2,8570	2,8443	2,8322	2,8194	2,8056	2,7922	2,7794	2,7659	2,7527	2,7404
720	2,8776	2,8649	2,8524	2,8400	2,8272	2,8138	2,8006	2,7874	2,7740	2,7609	2,7481
722	2,8857	2,8729	2,8605	2,8481	2,8354	2,8216	2,8084	2,7954	2,7818	2,7687	2,7559
724	2,8938	2,8811	2,8683	2,8559	2,8432	2,8297	2,8162	2,8032	2,7896	2,7765	2,7638
726	2,9020	2,8892	2,8765	2,8641	2,8513	2,8375	2,8244	2,8112	2,7974	2,7843	2,7715
728	2,9102	2,8971	2,8843	2,8719	2,8592	2,8457	2,8322	2,8190	2,8052	2,7921	2,7794
730	2,9180	2,9052	2,8925	2,8800	2,8672	2,8534	2,8404	2,8270	2,8134	2,7999	2,7871
732	2,9262	2,9134	2,9004	2,8882	2,8750	2,8616	2,8481	2,8347	2,8212	2,8077	2,7950
734	2,9343	2,9218	2,9088	2,8960	2,8832	2,8694	2,8559	2,8428	2,8290	2,8155	2,8028
736	2,9424	2,9293	2,9166	2,9041	2,8910	2,8773	2,8639	2,8506	2,8369	2,8233	2,8105
738	2,9506	2,9375	2,9245	2,9120	2,8992	2,8853	2,8719	2,8584	2,8446	2,8311	2,8190
740	2,9588	2,9456	2,9329	2,9201	2,9070	2,8932	2,8798	2,8662	2,8524	2,8392	2,8265
742	2,9662	2,9539	2,9407	2,9282	2,9151	2,9013	2,8879	2,8744	2,8605	2,8470	2,8343
744	2,9748	2,9616	2,9489	2,9360	2,9230	2,9092	2,8958	2,8822	2,8683	2,8549	2,8421
746	2,9829	2,9697	2,9570	2,9442	2,9311	2,9172	2,9035	2,8900	2,8761	2,8627	2,8499
748	2,9911	2,9780	2,9648	2,9520	2,9392	2,9250	2,9116	2,8981	2,8842	2,8705	2,8576
750	2,9992	2,9861	2,9730	2,9602	2,9470	2,9329	2,9195	2,9059	2,8921	2,8783	2,8655
752	3,0074	2,9939	2,9811	2,9684	2,9552	2,9410	2,9273	2,9137	2,8999	2,8864	2,8730
754	3,0155	3,0022	2,9889	2,9762	2.9630	2,9489	2,9354	2,9215	2,9077	2,8943	2,8811
756	3,0239	3,0102	2,9971	2,9843	2,9712	2,9570	2,9432	2,9297	2,9155	2,9021	2,8889
758	3,0315	3,0183	3,0053	2,9921	2,9790	2,9653	2,9510	2,9375	2,9233	2,9099	2,8967
760	3,0396	3,0261	3,0131	3,0003	2,9871	2,9730	2,9592	2,9453	2,9315	2,9176	2,9045
762	3,0478	3,0343	3,0212	3,0084	2,9949	2,9808	2,9670	2,9535	2,9393	2,9254	2,9123
764	3,0560	3,0425	3,0290	3,0163	3,0030	2,9885	2,9751	2,9613	2,9471	2,9333	2,9201
766	3,0641	3,0506	3,0372	0,0244	3,0110	2,9967	2,9829	2,9690	2,9549	2,9410	2,9279
768	3,0720	3,0584	3,0453	0,0322	3,0190	3,0046	2,9907	2,9768	2,9627	2,9492	2,9357
770	3,0800	3,0666	3,0534	3,0403	3,0268	3,0124	2,9989	2,9847	2,9708	2,9570	2,9435

tabelle.

und A. Schinner.

Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur von 10—30°.

$$\left[\text{Werte von } \frac{(b - w)\ 0{,}08995}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)} \cdot 35{,}46\right]$$

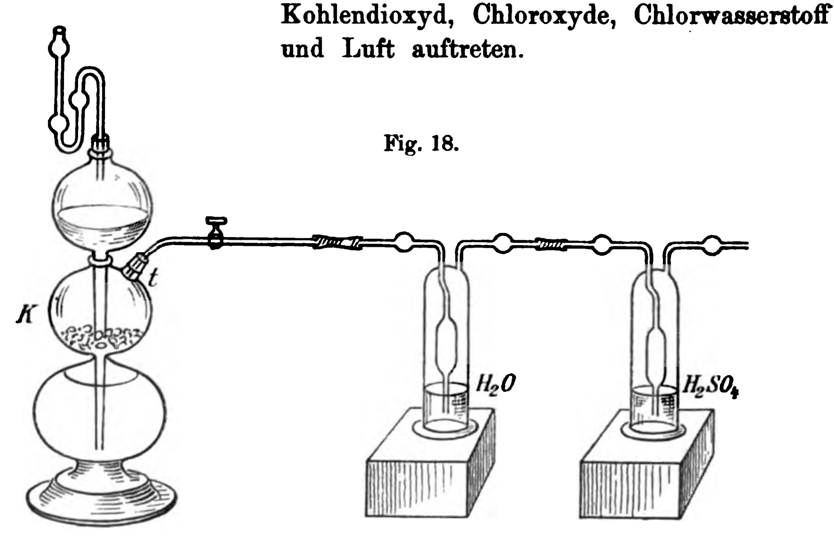
Temperatur von 10—12° abgelesen wurde 1 mm, bei
Abzug zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0°.

21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg	Barometer mm
2,6556	2,6421	2,6283	2,6144	2,6003	2,5871	2,5719	2,5570	2,5425	2,5272	700
2,6634	2,6499	2,6360	2,6223	2,6080	2,5949	2,5797	2,5648	2,5499	2,5346	702
2,6712	2,6577	2,6439	2,6300	2,6155	2,6024	2,5871	2,5723	2,5574	2,5421	704
2,6790	2,6655	2,6514	2,6379	2,6235	2,6102	2,5949	2,5800	2,5652	2,5499	706
2,6868	2,6730	2,6591	2,6453	2,6311	2,6176	2,6024	2,5879	2,5726	2,5574	708
2,6946	2,6807	2,6670	2,6531	2,6386	2,6256	2,6099	2,5953	2,5800	2,5648	710
2,7024	2,6885	2,6747	2,6609	2,6464	2,6332	2,6176	2,6028	2,5874	2,5723	712
2,7102	2,6964	2,6825	2,6687	2,6542	2,6407	2,6255	2,6106	2,5953	2,5800	714
2,7180	2,7040	2,6903	2,6761	2,6616	2,6485	2,6329	2,6180	2,6028	2,5875	716
2,7258	2,7120	2,6982	2,6840	2,6694	2,6559	2,6400	2,6259	2,6106	2,5953	718
2,7339	2,7198	2,7056	1,6918	2,6772	2,6638	2,6481	2,6332	2,6180	2,6028	720
2,7417	2,7276	2,7134	2,6996	2,6850	2,6716	2,6559	2,6419	2,6259	2,6102	722
2,7496	2,7354	2,7212	2,7070	2,6924	2,6790	2,6634	2,6489	2,6332	2,6180	724
2,7570	2,7428	2,7290	2,7148	2,7003	2,6868	2,6712	2,6563	2,6407	2,6255	726
2,7651	2,7506	2,7368	2,7226	2,7080	2,6946	2,6790	2,6638	2,6480	2,6329	728
2,7730	2,7584	2,7446	2,7304	2,7155	2,7020	2,6864	2,6716	2,6559	2,6408	730
2,7808	2,7662	2,7521	2,7382	2,7233	2,7099	2,6942	2,6790	2,6638	2,6481	732
2,7883	2,7740	2,7599	2,7457	2,7311	2,7173	2,7017	2,6864	2,6712	2,6556	734
2,7960	2,7818	2,7677	2,7534	2,7386	2,7250	2,7095	2,6942	2,6790	2,6634	736
2,8038	2,7896	2,7755	2,7606	2,7464	2,7329	2,7169	2,7020	2,6864	2,6709	738
2,8116	2,7974	2,7832	2,7687	2,7542	2,7404	2,7247	2,7095	2,6939	2,6783	740
2,8194	2,8053	2,7910	2,7765	2,7616	2,7481	2,7322	2,7169	2,7017	2,6857	742
2,8272	2,8130	2,7985	2,7843	2,7694	2,7556	2,7400	2,7248	2,7091	2,6935	744
2,8350	2,8209	2,8063	2,7921	2,7772	2,7634	2,7474	2,7322	2,7166	2,7010	746
2,8428	2,8283	2,8141	2,7999	2,7847	2,7712	2,7552	2,7400	2,7244	2,7084	748
2,8506	2,8360	2,8219	2,8074	2,7924	2,7786	2,7628	2,7474	2,7319	2,7162	750
2,8584	2,8439	2,8297	2,8152	2,8002	2,7864	2,7705	2,7552	2,7396	2,7237	752
2,8662	2,8516	2,8371	2,8226	2,8077	2,7942	2,7779	2,7627	2,7470	2,7311	754
2,8740	2,8595	2,8450	2,8308	2,8155	2,8017	2,7857	2,7705	2,7549	2,7389	756
2,8818	2,8673	2,8528	2,8383	2,8233	2,8095	2,7932	2,7779	2,7627	2,7464	758
2,8893	2,8750	2,8605	2,8460	2,8308	2,8172	2,8010	2,7854	2,7699	2,7539	760
2,8970	2,8829	2,8683	2,8539	2,8385	2,8247	2,8084	2,7932	2,7776	2,7616	762
2,9048	2,8906	2,8761	2,8616	2,8464	2,8325	2,8162	2,8010	2,7850	2,7691	764
2,9126	2,8984	2,8836	2,8690	2,8542	2,8400	2,8240	2,8084	2,7924	2,7765	766
2,9205	2,9062	2,8914	2,8769	2,8616	2,8478	2,8318	2,8159	2,8002	2,7843	768
2,9282	2,9137	2,8992	2,8847	2,8695	2,8556	2,8392	2,8237	2,8073	2,7917	770

Die Chlorkalkwürfel stellt man entweder so her, dass man Chlorkalk mit 1/4 Teil gebranntem Gips und etwas Wasser formt und erhärten lässt[1]; oder man presst frischen feuchten Chlorkalk ohne Zusatz in einem kleinen Holzrahmen zwischen zwei Brettern zu flachen Kuchen, was bei Anwendung einer kräftigen Presse rasch ausgeführt werden kann, und zerschneidet dann diese Kuchen[2].

Für die Darstellung von reinem Chlor kommt die Anwendung von Chlorkalk und Salzsäure nicht in Betracht, weil dabei nach Moser[3]) Kohlendioxyd, Chloroxyde, Chlorwasserstoff und Luft auftreten.

Fig. 18.



Eigenschaften: Grüngelbes Gas von erstickendem Geruch. In geringen Mengen eingeatmet verursacht es Hustenreiz, in grösseren Mengen Blutspeien. (Gegenmittel: Einatmen von Alkoholdämpfen, Einnehmen von Aetherweingeist.) Selbst nicht brennbar, unterhält es die Verbrennung z. B. einer Kerze, von Leuchtgas. Die Alkohol- und die Leuchtgasflamme wird von Chlor grün gefärbt.

Leicht löslich in Wasser: 1 Vol. Wasser nimmt bei 8° fast 3 Vol. Chlorgas auf (s. auch unten). Da es sich mit Quecksilber verbindet, muss das Gas über heissem Wasser oder gesättigter Chlornatriumlösung aufgefangen werden.

Bei 0° und 6 Atmosphären zu einer goldgelben Flüssigkeit kondensierbar. Dichte des Chlorgases bei 20°: 2,4807 (bezogen auf Luft = 1).

[1]) Boissenot, J. Pharm. (3) **15**, 185; J.-B. **1849**, 588.

[2]) Thiele, Ann. **253** (1889) 239.

[3]) Z. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920) 125.

Tabelle der Löslichkeit von Chlorgas in Wasser.
In 1 Vol. Wasser lösen sich bei:

Temperatur	Volumen Chlor	Temperatur	Volumen Chlor
10°	2,5852	26°	1,9099
11°	2,5413	27°	1,8695
12°	2,4977	28°	1,8295
13°	2,4543	29°	1,7895
14°	2,4111	30°	1,7499
15°	2,3681	31°	1,7104
16°	2,3253	32°	1,6712
17°	2,2828	33°	1,6322
18°	2,2405	34°	1,5934
19°	2,1984	35°	1,5550
20°	2,1565	36°	1,5166
21°	2,1148	37°	1,4785
22°	2,0734	38°	1,4406
23°	2,0322	39°	1,4029
24°	1,9912	40°	1,3656
25°	1,9504		

Die Gasvolumina sind auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

II. Flüssiges Chlor.

Nach der Methode von Davy und von Faraday lässt sich flüssiges Chlor folgendermassen leicht aus Chlorhydrat erhalten: Man füllt eine starkwandige, unten zugeschmolzene, schenkelförmig gebogene, unter 0° abgekühlte, etwa 30 cm lange und 2 cm weite Glasröhre etwa 10 cm hoch mit (durch Pressen mit kaltem Papier) möglichst getrocknetem Chlorhydrat (oder mit durch Cl gesättigter Holzkohle), das stark zusammengepresst wird, worauf die Röhre zugeschmolzen wird. Wird das Rohr in Wasser von 35° gestellt, so bilden sich infolge der Zersetzung des Chlorhydrates zwei Schichten (Chlor und Wasser). Kühlt man den anderen Schenkel stark durch eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee, so destilliert das Chlor in den leeren Schenkel über.

Eigenschaften: Klare, dunkelgrüngelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche unter 760 mm Druck bei —33,6° siedet.

III. Chlorhydrat. $Cl_2 + 8H_2O$ [1]).

Chlor vereinigt sich schon etwas oberhalb 0° mit wenig Wasser zu einer festen Masse; aus gesättigtem Chlorwasser kristallisiert in der Kälte Chlorhydrat.

[1]) Roozeboom (Rec. trav. chim. Pays-Bas 3 (1884) 29, 59, 73, 84; 4 (1885) 216; nach Faraday $Cl_2 + 10H_2O$.

In schönen, deutlichen Kristallen erhält man es[1]), wenn man durch Ausfrieren aus Chlorwasser erhaltenes Chlorhydrat in den einen Schenkel einer starkwandigen U-Röhre bringt, die Röhre zuschmilzt, das Hydrat durch Erwärmen zersetzt und das gebildete Chlor in dem anderen Schenkel durch Eintauchen in eine Kältemischung kondensiert. Wird die Röhre in einen Raum von gleichmässiger Temperatur derart gebracht, dass der Chlor enthaltende Schenkel in freier Luft steht, der andere in einem mit Wasser gefüllten Gefäss, so bilden sich mit der Zeit grosse, stark glänzende, scheinbar oktaedrische Kristalle.

Eigenschaften: Blassgelbe Kristalle, die bei 28,7° im zugeschmolzenen Rohr in tropfbares Chlor und Chlorwasser übergehen. Bei —50° fast weiss.

Chlorwasserstoff, HCl.

Salzsäure, Acidum hydrochloricum.

Darstellung von gasförmigem Chlorwasserstoff.

Einen gleichmässigen Strom von Chlorwasserstoffgas erhält man durch langsames Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure zu konzentrierter wässeriger Salzsäure. Unter mässiger Erwärmung beginnt die Gasentwicklung, die erst aufhört, wenn das Flüssigkeitsgemisch das spez. Gew. 1,566 erreicht hat. Wendet man rohe Salzsäure an, so fügt man etwas Eisenvitriol hinzu, um etwa vorhandenes freies Chlor zu binden.

Empfehlenswert für die Darstellung reinen Chlorwasserstoffes ist auch folgendes Verfahren: Eine zweifach tubulierte, ziemlich grosse Woulffsche Flasche füllt man zu etwa $^1/_3$ ihres Volumens mit Kochsalz, giesst dazu soviel reine konzentrierte Salzsäure, dass das Flüssigkeitsniveau etwa 5 cm über dem Salze steht, und lässt durch den einen Tubus mittels eines mit einem gut schliessenden Stopfen eingepassten Tropftrichters langsam konzentrierte Schwefelsäure zutropfen. Der Chlorwasserstoff entweicht durch ein mit dem anderen Tubus verbundenes Gasableitungsrohr. Man leitet ihn noch durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche.

Eine bequeme Methode der Herstellung von Chlorwasserstoffgas besteht darin, dass man einen Kippschen Apparat mit Salmiakstücken und konzentrierter Schwefelsäure beschickt[2]).

Eigenschaften: Farbloses, stechend riechendes Gas vom spez. Gew. 1,264 (bei 17°). Bildet an feuchter Luft Nebel. Schnell und sehr

[1]) A. Ditte, Compt. rend. **95** (1882) 1283.
[2]) H. Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chemie 1910, S. 302.

reichlich löslich in Wasser unter starker Erwärmung. 1 Liter Wasser löst bei 0° rund 500 Vol. Chlorwasserstoffgas.

1 g Wasser absorbiert nach Roscoe und Dittmar bei 760 mm Druck und

C°	g HCl	C°	g HCl	C°	g HCl	C°	g HCl
0	0,826	16	0,742	32	0,665	48	0,603
4	0,804	20	0,721	36	0,649	52	0,589
8	0,783	24	0,700	40	0,633	56	0,575
12	0,762	28	0,682	44	0,618	60	0,561

1 ccm Wasser absorbiert nach Deicke[1]) bei t° und 760 mm Druck a Kubikzentimeter Chlorwasserstoffgas von derselben Temperatur und demselben Druck. Dadurch erhält die wässerige Salzsäure das spez. Gew. s und den Prozentgehalt c:

t	0	4	8	12	14	18	18,25	23
a	525,2	494,7	480,3	471,3	462,4	451,2	450,7	435,0
s	1,2257	1,2265	1,2185	1,2148	1,2074	1,2064	1,2056	1,2014
c	45,148	44,361	43,828	43,277	42,829	42,344	42,283	41,536

Angenähert lässt sich der Gehalt von wässeriger Salzsäure folgendermassen angeben: Man bestimmt bei Zimmertemperatur das spez. Gew. und multipliziert die beiden ersten Dezimalen der gefundenen Zahl mit 2. Hat z. B. eine wässerige Salzsäure das spez. Gew. 1,12, so ist sie rund 24%ig. Konzentrierte reine Salzsäure hat das spez. Gew. 1,19 und ist 37%ig.

Beim Erwärmen konzentrierter Salzsäure entweicht solange Chlorwasserstoff, bis (bei 760 mm) ihr spez. Gew. = 1,10 und ihr Prozentgehalt = 20,3 ist. Säure dieses Gehaltes destilliert unverändert über.

Auch in organischen Flüssigkeiten ist Chlorwasserstoffgas löslich. 1 Vol. Aethylalkohol löst bei 17° 327 Vol. Chlorwasserstoff und dehnt sich dabei auf 1,324 Vol. aus. Bei 18° löst Benzol etwa 2 Gewichtsprozent Chlorwasserstoff. 1 g Aether nimmt bei 0° 0,3560 g, bei 15° 0,2762 g auf.

[1]) Ann. **253** (1889) 239.

Volumgewicht und Gehalt der Salzsäure (Kolb).

Grade B.	Volum-Gewicht	100 Teile enth. bei 0° HCl	100 Teile enthalten bei 15°			
			HCl	Säure 20° B.	Säure 21° B.	Säure 22° B.
0	1,000	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,7	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,4
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,0	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

Prüfung der wässerigen Salzsäure.

Konzentrierte Salzsäure. Klare, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,19. 100 Teile enthalten 37 Teile Chlorwasserstoff.

Nicht flüchtige Substanzen. 20 g konzentrierte Salzsäure sollen beim Verdampfen in einer Platinschale auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure. Man dampft 100 g konzentrierte Salzsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis auf etwa 5 ccm ein, verdünnt mit 20 ccm destilliertem Wasser und gibt Bariumchloridlösung zu. Nach 12 Stunden soll kein Bariumsulfat sich abscheiden.

Schweflige Säure. Zu 50 ccm Wasser, die mit einem Tropfen Normaljodlösung und etwas Stärkelösung blau gefärbt sind, gebe man 5 g der zu prüfenden konzentrierten Salzsäure, die man zuvor auf 50 ccm verdünnt hat. Beim Schütteln soll keine Entfärbung eintreten.

Salpetrige Säure. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure wird Jodkaliumstärkekleister von 5 g konzentrierter Salzsäure in 10 ccm Wasser blau gefärbt.

Chlor. Man verdünnt 5 g der verdünnten Säure mit 50 ccm Wasser und fügt Jodzinkstärkelösung hinzu. Innerhalb 10 Minuten darf keine Blaufärbung eintreten.

Schwermetalle. a) 5 g konzentrierte Salzsäure, auf 25 ccm mit Wasser verdünnt, zeigen auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumrhodanidlösung keine rötliche Färbung.

b) In 20 g konzentrierter Salzsäure, auf 200 ccm verdünnt und auf 70° erwärmt, leitet man 10 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein; nach zweistündigem Stehen darf sich kein Niederschlag von Metallsulfiden gebildet haben.

c) Zu 20 ccm konzentrierter Salzsäure, auf 40 ccm verdünnt, gebe man 50 ccm wässeriges Ammoniak (10proz.) und einige Tropfen Schwefelammonium. Auch nach längerem Stehen darf keine dunkle Färbung entstehen.

Kalk. Zu 20 ccm konzentrierter Salzsäure, die man auf 40 ccm verdünnt, gibt man 50 ccm 10proz. Ammoniaklösung und einige Kubikzentimeter Ammoniumoxalatlösung. Nach mehrstündigem Stehen darf sich kein Niederschlag absetzen.

Arsen. a) Nach Merck[1]) dampft man etwa 200 ccm konzentrierte Salzsäure unter Zusatz von 0,1 g Kaliumchlorat auf dem Wasserbade ein. Hierauf setzt man die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparat mit Hilfe von 20 g arsenfreiem, granuliertem Zink und verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) in Gang und spült den erhaltenen Abdampfrückstand mit verdünnter Schwefelsäure in den Entwicklungskolben des Marshschen Apparates; nach einstündigem Gange darf höchstens ein leichter Anflug, aber kein deutlicher Arsenspiegel wahrnehmbar sein.

b) Nach dem Deutschen Arzneibuch darf eine Mischung von 1 ccm konzentrierter Salzsäure und 3 ccm Zinnchlorürlösung innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Chlormonoxyd, Cl_2O.

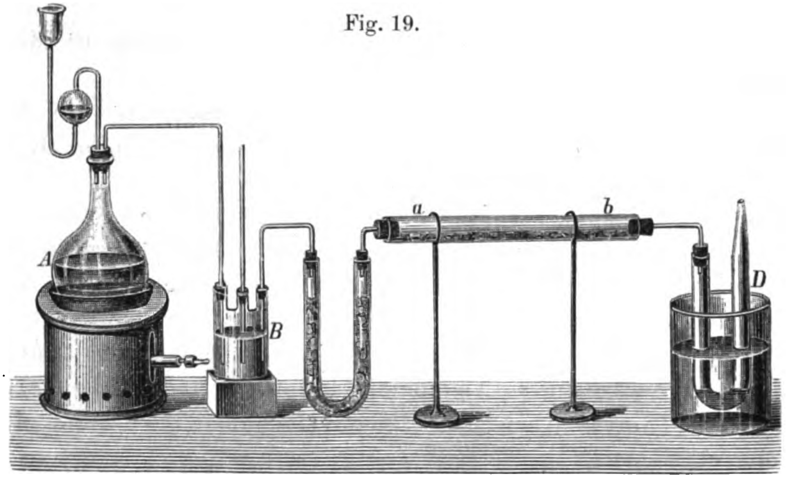
Unterchlorigsäureanhydrid.

1. Nach Pelouze leitet (Fig. 19) man über in der horizontalen Röhre a b befindliches Quecksilberoxyd, das man nach dem Vorschlag von Gay-Lussac mit Sand oder Kaliumsulfat mischen kann, mit Schwefelsäure (B) und Chlorkalzium getrocknetes Chlorgas.

Das entstehende Chlormonoxyd kondensiert man in der mittels Kältemischung auf —20° gekühlten Röhre D.

Das angewandte Chlor muss vor dem Ueberleiten stark gekühlt werden und darf nur in ganz langsamem Strom das Quecksilberoxyd

Fig. 19.



Aus Bender, Anleit. z. Darst. anorg. Präp.

passieren. Man benützt gefälltes Quecksilberoxyd, das man vor der Verwendung einige Stunden auf 300—400° erhitzt. Auf trockenem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd reagiert zu langsam. Nach V. Meyer[1]) kühlt man die Röhre, welche das Quecksilberoxyd enthält, mit Eis.

2. Nach Gay-Lussac verfährt man folgendermassen: Man bringt in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche eine zu zwei Drittel mit Quecksilberoxyd, obenauf mit Sand gefüllte Glasröhre, verschliesst und schüttelt. In einigen Minuten entsteht (unter Verminderung des Volumens auf die Hälfte) Chlormonoxyd.

Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbbraunes Gas, das sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit verdichten lässt. Sdp. + 5°. Es kann über Quecksilber aufgefangen, jedoch wegen Zersetzung nicht aufbewahrt werden. Beim Erwärmen zersetzt sich die

[1]) Ber. **16** (1883) 2998.

verflüssigte Verbindung meist unter Explosion. Auch das Gas verpufft beim Erhitzen, manchmal sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Umfüllen unter Lichtentwicklung. Im Sonnenlicht erfolgt dieselbe Zersetzung in Chlor und Sauerstoff in einigen Minuten ohne Verpuffung. — Die Explosionsgefahr wird durch Abwesenheit organischer Verbindungen wesentlich vermindert.

Unterchlorige Säure, HOCl.

Acidum hypochlorosum.

1. Aus Quecksilberoxyd und Chlor.

Nach der Methode von Balard[1]) bringt man in Flaschen, die man mit Chlorgas gefüllt hat, überschüssiges, in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd, filtriert vom gelbbraunen Quecksilberoxychlorid ab und reinigt die wässerige unterchlorige Säure durch Destillation im Vakuum. Bei fraktionierter Destillation geht sie mit den ersten Anteilen Wasser über und lässt sich so konzentrieren.

2. Aus Chlorkalk und Säure.

Nach Gay-Lussac[2]) fügt man in einem Kolben von 1—2 Liter zu käuflichem Chlorkalk unter ständigem Schütteln allmählich sehr verdünnte Salpetersäure, jedoch nur so viel, dass sie nicht die Hälfte des Kalkes sättigt. Darauf destilliert man. Ein Ueberschuss von Salpetersäure muss vermieden werden, da sonst freie Salzsäure entsteht, welche mit der unterchlorigen Säure unter Bildung von Chlor und Wasser reagiert. Diese Eventualität vermeidet man, wenn man an Stelle der Salpetersäure eine schwache Säure (am besten Borsäure) anwendet.

3. Aus Natriumbikarbonat und Chlor.

Eine für viele Zwecke brauchbare Lösung von freier unterchloriger Säure erhält man durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Natriumbikarbonat. Nach A. Wohl und H. Schweitzer[3]) verfährt man folgendermassen: Man leitet in eine Lösung von 50 g Natriumbikarbonat in 600 ccm Wasser unter Eiskühlung, ständigem Umrühren und Ausschluss grellen Tageslichtes so lange einen lebhaften Strom von Chlorgas, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Erwärmen mit Bariumchlorid keinen Niederschlag von Bariumkarbonat mehr gibt.

Eigenschaften: Die konzentrierte wässerige Lösung der Säure ist gelb, die verdünnte Lösung farblos. Sie wirkt stark ätzend;

[1]) Ann. 14 (1835) 167, 297; J. prakt. Chem. 4 (1855) 152.
[2]) Ann. 43 (1842) 153.
[3]) Ber. 40 (1907) 92.

ein Tropfen auf die Haut gebracht, zerstört in wenigen Augenblicken die Oberhaut unter rotbrauner Färbung. Die wässerige Lösung zersetzt sich, besonders im Lichte, bald, und zwar um so rascher, je konzentrierter und wärmer sie ist.

Chlordioxyd, ClO_2.

Chlorperoxyd, Chlortetroxyd.

1. Aus Kaliumchlorat und Schwefelsäure.

Nach Millon[1]) werden allmählich 15—20 g reines, fein gepulvertes Kaliumchlorat (frei von Wasser und Kaliumchlorid) mit 100 g in einer Kältemischung vorher abgekühlter Schwefelsäure verrührt. Die Mischung wird vorsichtig (ohne den Hals zu bespritzen) in einen Ballon eingetragen und auf 20°, allmählich auf 30—40° erwärmt.

Will man das entweichende Gas frei von Sauerstoff und Chlor haben, so muss man es in einer Röhre verdichten, die sich in einer Kältemischung befindet. Sind genannte Verunreinigungen nicht von Belang, so kann man das schwere Gas in trockenen Flaschen auffangen. Nach dieser Vorschrift erhielt Cohn[2]) Explosionen, wenn er nicht bei Gaslicht arbeitete und alle organischen Verunreinigungen (Kork) vermied; er benutzte deshalb als Entwicklungsgefäss eine Flasche, in deren Hals eine enge Gasleitungsröhre eingeschliffen war, und verwandte 10 g Kaliumchlorat, die in 40 g abgekühlte Schwefelsäure allmählich eingetragen wurden.

2. Aus Kaliumchlorat und Oxalsäure.

Nach Calvert und Davies[3]) erwärmt man ein inniges Gemenge von 2 Mol. reinem Kaliumchlorat und 9 Mol. kristallisierter Oxalsäure im Wasserbade vorsichtig auf 70° und leitet das entweichende, Kohlendioxyd enthaltende Gas in Wasser, oder man verdichtet es wie oben in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage.

Nach Bray[4]) verwendet man eine Mischung von 40 g Kaliumchlorat, 150 g kristallisierte Oxalsäure ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$) und 20 ccm Wasser, wodurch schon bei 60° eine grössere Gleichmässigkeit des Gasstromes erzielt wird.

Nach Cohn ist die Methode einfach und gefahrlos.

Die Gefahr der Explosion ist bei dem Arbeiten mit Chlordioxyd gross. Vor allem muss das Kaliumchlorat rein (frei von Kaliumchlorid, bei der Darstellung des Chlordioxydes nach 1. auch

[1]) Ann. **46** (1843) 289; Ann. Chim. Phys, (3) **7** (1843) 298.

[2]) Pogg. **138**, 399; s. a. J. prakt. Chem. **83** (1861) 54.

[3]) Ann. Chim. **45**, 204, 270.

[4]) Z. physik. Chem. **54** (1906) 575.

frei von Wasser) sein. Ferner muss die Anwesenheit organischer Substanzen, wie Korke, Kautschukverbindungen usw. vermieden werden; daher muss das Gasentwicklungsrohr eingeschliffen sein. Auch Tageslicht, selbst zerstreutes, erhöht die Explosionsfähigkeit.

Bei Darstellung von flüssigem Chlordioxyd sammle man in einzelnen Portionen immer nur geringe Mengen, und wechsle deshalb die Vorlage sehr oft. Die Explosion der Flüssigkeit geschieht mit grosser Kraft und oft ohne erkennbare Ursachen!

Eigenschaften: Schweres, in Wasser leicht lösliches Gas von gelber Farbe mit scharfem, durchdringendem Geruch, der an salpeterige Säure erinnert.

Chlorsäure, $HClO_3$.

Acidum chloricum.

Man zersetzt nach Gay-Lussac wässerige Lösung von Bariumchlorat mit der berechneten Menge Schwefelsäure oder nach Berzelius Kaliumchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Eine leichte Darstellungsweise von Chlorsäure lässt sich nach V. Bernard[1]) auf folgende Weise ausführen: Man löst 800 g Bariumchlorat in 1700 ccm destilliertem Wasser, filtriert die Lösung in einen 3 Literkolben und fügt nach dem Erkalten 343 ccm reine Schwefelsäure von 66° unter Kühlung in kleinen Portionen hinzu, damit die Bildung von Ueberchlorsäure vermieden wird, und filtriert.

Man erhält auf diese Weise 1750 ccm Chlorsäure, nahezu farblos und nur geringe Menge Schwefelsäure enthaltend (D^{20}: 1,11).

Eigenschaften: In wasserfreiem Zustande nicht bekannt. Die wässerige farblose Lösung lässt sich im Vakuum ohne Zersetzung konzentrieren, bis sie die Konzentration $HClO_3$, $7H_2O$ mit 40,10% Chlorsäure und 1,282 spez. Gew. bei 14,2° erreicht hat. Bei weiterem Abdampfen im Vakuum neben konzentrierter Schwefelsäure zersetzt sich die Säure allmählich unter Entwicklung eines grünen Gases, ohne dabei Ueberchlorsäure zu bilden. Wenn die Konzentration bis 51,86% Chlorsäure vorgeschritten ist, tritt plötzlich stürmische Gasentwicklung ein.

Die konzentrierte Lösung ist nach Serullas gelblich. Sie riecht, besonders beim Erwärmen, stechend, der Salpetersäure ähnlich. Sie verwandelt sich nach zweimonatlichem Stehen neben konzentrierter Schwefelsäure in Ueberchlorsäure. Vollkommen reine Säure zeigt erst beim Erhitzen auf 95° spurenweise Zersetzung; die wässerige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen über 40°.

[1]) Z. f. chem. Apparatenkunde 1, 81.

Ueberchlorsäure, $HClO_4$.

Perchlorsäure, Acidum hyperchloricum.

1. Darstellung wasserfreier Ueberchlorsäure nach Vorländer und Schilling[1]):

Man destilliert 50 g reines Kaliumperchlorat aus einem Fraktionierkolben von 300 ccm Inhalt mit 150—175 ccm konzentrierter, 96—97,5proz. Schwefelsäure, die man sich hergestellt hat durch Mischen reiner 93—94proz. Säure mit 80proz. käuflichem Anhydrid. (Etwaiger Gehalt desselben an Schwefeldioxyd ist unschädlich). Der Kolben, an den ein etwa 75 cm langes, knieförmig nach unten gerichtetes Rohr mit übergeschobenem Kühlmantel angeschmolzen ist, wird im Oelbade erhitzt. Zwischen der mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage und der Saugpumpe befindet sich ein mit Natronkalk oder Kaliumhydroxyd beschicktes Rohr. Die Teile des Apparates zwischen Kolben und Kalirohr sind durch Stopfen aus Asbestwasserglas, alle übrigen durch Gummischläuche oder Gummistopfen miteinander verbunden[2]). Stopfen aus Asbestwasserglas geben selbst bei öfterem Gebrauche auch für Vakuumdestillationen einen vollkommen ausreichenden Verschluss. In solcher Weise ist der Destillierkolben durch ein einseitig zugeschmolzenes oder ein zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr verschlossen, in welchem das Thermometer ruht.

Bei einer Badtemperatur von 135—145° und 50—70 mm Druck beginnt unter Aufsteigen von Ueberchlorsäuredämpfen in Blasen aus dem Kolben die wasserfreie Ueberchlorsäure überzugehen. Man steigert die Badtemperatur allmählich auf 160—190°, wobei man das Oelbad so weit senkt, dass die Oberfläche des Oeles unterhalb des Niveaus der Schwefelsäure im Kolben steht. Nach $1^1/_2$—2stündigem Erhitzen erhält man so 22—24 g rohe, wasserfreie Ueberchlorsäure, die durch Chlordioxyd gelblich gefärbt ist und ungefähr 1% Schwefelsäure und manchmal Spuren von Chlorwasserstoff enthält.

Nach der Darstellung destilliert man sie sogleich zum zweitenmal aus einem im Wasserbade stehenden Fraktionierkolben mit Kapillare und Thermometer. Beim Durchsaugen trockener Luft durch die Kapillare, auch schon beim Umfüllen, entfärbt sich die gelbe Säure. Beim Erwärmen des Wasserbades auf 45—65° geht die wasserfreie Ueberchlorsäure unter 50—70 mm Druck in die Vorlage über, während Schwefel-

[1]) Ann. **310** (1900) 369; s. auch Am. chem. J. **23** (1900) 444.

[2]) Anfertigung eines Stopfens aus Asbestwasserglas: Um z. B. das Kühlrohr mit der Vorlage zu verbinden, wird ein ca. 2,5 cm breiter Streifen aus dünnem Asbestpapier am Rohr mit sirupdicker Wasserglaslösung angeklebt und herumgewickelt, bis der Stopfen die entsprechende Stärke hat. Das Ende des Streifens und die Wickelung befestigt man mit wenig Wasserglas. Der Stopfen ist nach 10—20 Minuten langem Trocknen an der Luft zum Gebrauche fertig.

säure und etwas Perchlorsäuremonohydrat im Kolben zurückbleibt. Ausbeute 18—21 g reine farblose Säure.

Die allmähliche Zersetzung der wasserfreien Säure beim Aufbewahren auch im Dunkeln und in der Kälte ist nicht zu verhindern. Man verdünnt die Flüssigkeit deshalb mit Wasser, indem man sie stark abkühlt und entweder auf Eis von destilliertem Wasser giesst oder mit konzentrierter Ueberchlorsäurelösung vermischt.

Ueber die Gefährlichkeit wasserfreier Ueberchlorsäure siehe unter „Eigenschaften“!

2. Darstellung einer wässerigen Lösung von Ueberchlorsäure[1]).

Kaliumperchlorat wird in der siebenfachen Menge warmen Wassers gelöst, mit Kieselfluorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss versetzt, eine Stunde erhitzt, die abgekühlte Flüssigkeit filtriert und unter erneutem Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Wasser gekocht. Die klare Säurelösung wird auf dem Wasserbade möglichst konzentriert; beim Erkalten scheidet sich wieder Kieselfluorkalium und etwas Kaliumperchlorat aus. Aus der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Lösung entfernt man durch Zusatz von Bariumchlorid in geringem Ueberschus geringe Mengen von Kieselfluorwasserstoffsäure. Durch Eindampfen der klar abgesetzten Lösung bis zur beginnenden Entwicklung weisser Ueberchlorsäurenebel, Verdünnen der kalten Lösung mit Wasser, Zusatz von etwas Schwefelsäure und Filtration nach mehrtägigem Stehen erhält man eine ziemlich reine Lösung von Perchlorsäure.

Eigenschaften: Die wasserfreie Ueberchlorsäure ist eine rauchende, bewegliche Flüssigkeit. Auf der Haut verursacht sie schmerzhafte und gefährliche Wunden. Mit brennbaren Substanzen (Holzkohle, Papier, Holz usw.), ebenso beim Aufgiessen auf Phosphorpentoxyd, beim Mischen mit wasserfreiem Aether findet lebhafte Explosion statt. Beim Erhitzen, oft auch beim Aufbewahren (sogar im Dunkeln) tritt ebenfalls Explosion ein. Wegen der grossen Explosionsgefahr und der schmerzhaften, schwer heilenden Wunden, welche die wasserfreie Säure hervorruft, ist beim Handhaben derselben grosse Vorsicht erforderlich. Das Arbeiten mit der verdünnten wässerigen Lösung bietet dagegen gar keine Gefahr.

Beim Versetzen mit wenig Wasser erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von schönen Kristallen des Monohydrates, $HClO_4 \cdot H_2O$.

Spez. Gewicht (bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°) und Prozentgehalt wässeriger Lösungen von Ueberchlorsäure (bezogen auf den luftleeren Raum)[2]):

[1]) Caspari, Z. angew. Chem. 6 (1893) 68.

[2]) van Emster, Z. anorg. Chem. 52 (1907) 270.

Sp. G.	% $HClO_4$	Sp. G.	% $HClO_4$	Sp. G.	% $HClO_4$	Sp. G.	% $HClO_4$	Sp. G.	% $HClO_4$
1,005	1,00	1,140	21,64	1,275	37,60	1,410	50,10	1,545	60,41
1,010	1,90	1,145	22,32	1,280	38,10	1,415	50,51	1,550	60,78
1,015	2,77	1,150	22,99	1,285	38,60	1,420	50,91	1,555	61,15
1,020	3,61	1,155	23,65	1,290	39,10	1,425	51,31	1,560	61,52
1,025	4,43	1,160	24,30	1,295	39,60	1,430	51,71	1,565	61,89
1,030	5,25	1,165	24,94	1,300	40,10	1,435	52,11	1,570	62,26
1,035	6,07	1,170	25,57	1,305	40,59	1,440	52,51	1,575	62,63
1,040	6,88	1,175	26,20	1,310	41,08	1,445	52,91	1,580	63,00
1,045	7,68	1,180	26,82	1,315	41,56	1,450	53,31	1,585	63,37
1,050	8,48	1,185	27,44	1,320	42,02	1,455	53,71	1,590	63,74
1,055	9,28	1,190	28,05	1,325	42,49	1,460	54,11	1,595	64,12
1,060	10,06	1,195	28,66	1,330	42,97	1,465	54,50	1,600	64,50
1,065	10,83	1,200	29,26	1,335	43,43	1,470	54,89	1,605	64,88
1,070	11,58	1,205	29,86	1,340	43,89	1,475	55,18	1,610	65,26
1,075	12,33	1,210	30,45	1,345	44,35	1,480	55,56	1,615	65,63
1,080	13,08	1,215	31,04	1,350	44,81	1,485	55,95	1,620	66,01
1,085	13,83	1,220	31,61	1,355	45,26	1,490	56,32	1,625	66,39
1,090	14,56	1,225	32,18	1,360	45,71	1,495	56,69	1,630	66,76
1,095	15,28	1,230	32,74	1,365	46,16	1,500	57,06	1,635	67,13
1,100	16,00	1,235	33,29	1,370	46,61	1,505	57,44	1,640	67,51
1,105	16,72	1,240	33,85	1,375	47,05	1,510	57,81	1,645	67,89
1,110	17,45	1,245	34,40	1,380	47,49	1,515	58,17	1,650	68,26
1,115	18,16	1,250	34,95	1,385	47,93	1,520	58,54	1,655	68,64
1,120	18,88	1,255	35,49	1,390	48,37	1,525	58,91	1,660	69,02
1,125	19,57	1,260	36,03	1,395	48,80	1,530	59,28	1,665	69,40
1,130	20,26	1,265	36,56	1,400	49,23	1,535	59,66	1,670	69,77
1,135	20,95	1,270	37,08	1,405	49,68	1,540	60,04	1,675	70,15

Chlorheptoxyd, Cl_2O_7.

Ueberchlorsäureanhydrid, Perchlorsäureanhydrid.

Zur Herstellung desselben behandeln A. Michael und Wallace J. Conn 25 g Kaliumperchlorat mit 100 g Schwefelsäure (D^{15}. 1,839) unter 10—20 mm Druck im Paraffinbade in einem Fraktionierkolben. Bei 90° beginnt Perchlorsäure überzugehen, die in einer Kältemischung aufgefangen wird. Die Temperatur wird schliesslich bis 160° gesteigert und etwa 2 Stunden so gehalten. Bringt man Phosphorpentoxyd in einer Kältemischung mit Perchlorsäure zusammen und erwärmt nach eintägigem Stehen in der Kältemischung bis auf 85°, so destilliert Chlorheptoxyd über.

Eigenschaften: Farbloses, sehr flüchtiges Oel vom Sdp. 82°, das sich beim Stehen unter Grünfärbung zersetzt. Durch Schlag oder bei Berührung mit einer Flamme explodiert es mit grosser Heftigkeit.

Brom, Br.

Bromum.

Die Herstellung von Brom für Laboratoriumszwecke geschieht in der Regel nur in grossem Maßstabe im Fabrikbetriebe. Laboratoriumsrückstände (Alkalibromide) versetzt man[1]) mit Kaliumdichromat und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (2 Teile Säure, 1 Teil Wasser) und destilliert in eine mit fliessendem Wasser gekühlte Vorlage.

Reinigung des technischen Broms[2]).

Zur Darstellung von reinem Brom wird käufliches Brom zunächst mit Wasser wiederholt gewaschen, dann in einer konzentrierten Lösung von Kalziumbromid gelöst und aus dieser Lösung durch viel Wasser gefällt. Das nun chlorfreie Brom wird nach dem Trocknen über Kalziumbromid und Kalziumoxyd mit sublimiertem Phosphorpentoxyd wiederholt geschüttelt und im Kohlensäurestrom mit einem Glasapparat destilliert.

Eigenschaften: Schwere Flüssigkeit vom spez. Gew. 3,1872; erstarrt bei —7,2° zu einer gelbgrünen, metallisch glänzenden, jodähnlichen Kristallmasse. Im auffallenden Lichte ist das flüssige Brom blaurot, fast schwarz; im durchfallenden Lichte hyazinthrot.

Es hat einen widrigen, sehr starken, anhaftenden Geruch; in grösseren Mengen eingeatmet verursacht es Husten, Schwindel, Nasenbluten, zuletzt Kopfweh. Der Zustand vergeht nach einigen Stunden; durch Ammoniak oder Weingeist wird er gelindert.

In kleiner Menge auf die Haut gebracht, ruft es vorübergehende gelbe Färbung hervor; grössere Mengen verursachen Jucken und können die Haut unter Hervorrufung heftiger Entzündungen durchfressen.

In Wasser ist Brom mässig löslich. Die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen ist in folgender Tabelle angegeben (Merz und Weith):

100 Teile Bromwasser enthalten an Brom bei			
C°	Teile	C°	Teile
5	3,600	20	3,208
10	3,327	25	3,167
15	3,226	30	3,126

Je nach dem Gehalte besitzt Bromwasser folgende spezifische Gewichte:

[1]) Bolas und Groves, J.-B. 1872, 186.
[2]) Brauner, Monatsh. 10 (1889) 411.

1000 Teile Bromwasser enthalten [1])

Brom	spez. Gew.	Brom	spez. Gew.
10,72	1,00901	18,74—19,06	1,01491
11,68	1,00931	19,52—20,09	1,01585
12,05	1,00995	20,89—21,55	1,01807
12,31	1,01223	31,02—31,69	1,02367

Beim spez. Gew. 1,02367 ist das Bromwasser gesättigt.

Die gesättigte Lösung ist gelb; sie bleibt bei —20° unverändert. Sie schmeckt herb, nicht sauer, und riecht wie Brom. An der Luft, besonders beim Erwärmen, verliert sie Brom, ohne dass die Flüssigkeit sauer wird. Im Sonnenlichte dagegen tritt Zersetzung unter Bildung von Bromwaserstoff ein.

Prüfung des Broms [2]).

Rückstand. Einige Gramm Brom, im Porzellanschälchen freiwillig verdunstet, dürfen keinen Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure. Ueberschüssiges wässeriges Ammoniak wird mit einigen Gramm Brom versetzt, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene gedampft, der Salzrückstand mit Wasser aufgenommen und durch Zusatz von wenig Salzsäure und Bariumchlorid geprüft.

Bromoform, Bromkohlenstoff. Die bei der Prüfung auf Schwefelsäure erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit muss klar sein; ölige Tropfen dürfen sich nicht ausscheiden.

Chlor (s. auch bei HBr). Einige Gramm Brom werden nach Duflos durch Uebergiessen mit Wasser und Ammoniak in Ammoniumbromid übergeführt. Man digeriert mit überschüssigem, reinem Bariumkarbonat, filtriert, dampft zur Trockene, glüht gelinde und erhält bei Abwesenheit von Chlor einen in absolutem Alkohol vollkommen löslichen Rückstand.

Jod. Man löst nach Biltz das zu prüfende Brom in 40 Teilen Wasser auf, giesst dieses Bromwasser unter Zurücklassung eines kleinen Teiles auf genügende Mengen Eisenpulver, schüttelt etwa 1 Minute, lässt klar absetzen, giesst die farblose Flüssigkeit vom Eisen ab, vermischt sie in einem Reagenzzylinder mit Stärkelösung und lässt nun einige Tropfen Bromwasser vorsichtig obenauf fliessen. Bei Gegenwart von Jodeisen wird sich dann unterhalb der oberen, gelben Flüssigkeit sofort eine blaue Zone von Jodstärke bilden.

[1]) J. Slessor, N. Edinb. Phil. J. 7, 287.

[2]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893, S. 106.

Bromwasserstoff, HBr.

Bromwasserstoffsäure, Acidum hydrobromicum.

I. Gasförmiger Bromwasserstoff.

1. Aus den Elementen.

Zur Wasserstoffentwicklung benützt man[1]) einen Kippschen Apparat. An diesen schliesst man eine Schwefelsäurewaschflasche, eine in einem weiten Becherglase stehende, mit 80 g Brom beschickte Waschflasche, eine etwa 25 cm lange, 1 cm weite Glasröhre, die auf 8—12 cm locker mit Platinasbest gefüllt ist und mit einem Brenner mit Breitbrenneraufsatz erwärmt werden kann. Mit dieser Röhre bringt man in Verbindung ein mit Glasscherben und schwach befeuchtetem roten Phosphor gefülltes U-Rohr, eine aus einem Probierglase gefertigte Waschflasche mit 1 ccm Wasser und schliesslich zwei grosse, je mit 35 g Wasser gefüllte Waschflaschen, die im Laufe des Versuches zuerst mit Eiswasser, später mit Eiskochsalzmischung gekühlt werden.

Bei Beginn des Versuches öffnet man den Apparat zwischen dem Kontaktrohre und dem Phosphorrohre und füllt ihn bis dahin mit Wasserstoff. Dann erwärmt man die Kontaktschicht bis zum beginnendem Glühen und stellt, wenn die Gase hinter der Kontaktschicht farblos werden, die Verbindung mit den Vorlagen wieder her. Die Bromzufuhr wird durch geeignetes Eingiessen von warmem — nicht heissem — Wasser in das die Bromflasche umgebende Becherglas geregelt. Oefters kann man Glüherscheinung an der Reaktionsstelle und gelegentlich kleine, harmlose Bromknallgasexplosionen beobachten.

Man erhält in der ersten vorgelegten Waschflasche rauchende Bromwasserstoffsäure, deren Gehalt man durch Wägung feststellt[2]).

2. Aus Brom, Phosphor und wenig Wasser[3]).

Man bringt in einen Kolben mit Gasableitungsrohr 1 Teil roten Phosphor und 2 Teile Wasser und lässt aus einem Tropftrichter vorsichtig unter Umschütteln allmählich 10 Teile Brom (1 ccm = rund 3 g) zutropfen. Jeder Tropfen bringt beim Berühren des Phosphors unter Wasser eine kleine, von einer Lichterscheinung begleitete Verpuffung hervor. Zur Befreiung von mitgerissenen Bromdämpfen leitet man das Gas durch eine mit Asbest, welchem feuchter (nicht nasser!) roter Phosphor beigemischt ist, beschickte U-Röhre. Das Gas fängt man über Quecksilber auf.

---

[1]) Merz und Holzmann, Ber. **22** (1889) 867.

[2]) Nach H. und W. Biltz, Uebungsbeispiele 1920, S. 60; s. a. Ber. **22** (1889) 867.

[3]) Fileti und Crosa, Gazz. chim. ital. **21**, 1 (1891) 64; Hinrichsen, Ann. **336** (1899) 1904.

3. Durch Einwirkung von Brom auf Benzol (oder Toluol)[1].

Man bringt in einen Kolben 100 g trockenes Benzol und einige Gramm Eisen- oder Aluminiumpulver (als Bromüberträger); dazu lässt man aus einem Tropftrichter 135 ccm Brom eintropfen. Damit der Kolben sich nicht erwärmt und nicht etwa Benzol überdestilliert, stellt man ihn anfangs in kaltes Wasser, bis etwa 70 ccm Brom zugetropft sind; späterhin ist das nicht mehr nötig. Um das in gleichmässigem Strom sich entwickelnde Gas von Benzol- und Bromdämpfen zu reinigen, leitet man es durch ein U-Rohr, das zur einen Hälfte mit Ferribromid (aus 25 g Ferrobromid und 3 ccm Brom durch Mischen in der Kälte hergestellt) zur Entfernung des Benzols, zur anderen Hälfte mit Anthracen zum Binden des Broms gefüllt ist. — Sehr leicht in Wasser löslich.

II. Wässerige Bromwasserstoffsäure.

Man leitet Bromwasserstoffgas in einem Luftstrom (um Zurücksteigen zu verhüten) in destilliertes, von aussen mit Eis gekühltes Wasser, oder man übergiesst Brom mit dem zehnfachen Gewichte Wasser und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung ein. Hierauf erwärmt man zur Vertreibung von überschüssigem Schwefelwasserstoff zum Sieden und filtriert vom Schwefel ab[2]).

Eigenschaften: Bromwasserstoff ist ein schweres, an feuchter Luft stark nebelbildendes Gas von stechendem, zum Husten reizendem Geruch und sehr saurem Geschmack; auf der Haut erregt er Jucken und Entzündung.

Die höchst konzentrierte wässerige Säure besitzt das spez. Gew. 1,78 und enthält 82% Bromwasserstoff, ungefähr entsprechend einem molekularen Gemisch $HBr + H_2O$. Diese gesättigte Säure verliert beim Erhitzen Gas, bis ihr Gehalt nur noch 47% beträgt. Sdp. 126°. Schwächere Säure verliert hingegen beim Erhitzen hauptsächlich Wasser, bis ebenfalls diese Konzentration erreicht ist.

1. Volumgewicht der Bromwasserstoffsäure nach Topsöe, Gerlach bezogen auf Wasser von 14° = 1.

% HBr	Vol.-Gew.	% HBr	Vol.-Gew.	% HBr	Vol.-Gew.	% HBr	Vol.-Gew.	% HBr	Vol.-Gew.
1	1,007	11	1,081	21	1,167	31	1,268	41	1,389
2	1,014	12	1,089	22	1,176	32	1,279	42	1,403
3	1,021	13	1,097	23	1,186	33	1,290	43	1,417
4	1,028	14	1,106	24	1,196	34	1,302	44	1,431
5	1,035	15	1,114	25	1,206	35	1,314	45	1,445
6	1,043	16	1,122	26	1,215	36	1,326	46	1,459
7	1,050	17	1,131	27	1,225	37	1,338	47	1,473
8	1,058	18	1,140	28	1,235	38	1,351	48	1,487
9	1,065	19	1,149	29	1,246	39	1,363	49	1,502
10	1,073	20	1,158	30	1,257	40	1,376		

[1]) Willgerodt, C.-B. 1889, II, 618.

[2]) Recoura, Compt. rend. 110 (1890) 784.

2. Volumgewicht der Bromwasserstoffsäure bei + 15° (Wright).

Vol.-Gew.	% HBr	Vol.-Gew.	% HBr	Vol.-Gew.	% HBr
1,000	0	1,159	20	1,365	40
1,038	5	1,204	25	1,445	45
1,077	10	1,252	30	1,515	50
1,117	15	1,305	35		

Prüfung der wässerigen Bromwasserstoffsäure[1]). (Die angegebenen Mengen beziehen sich auf eine Säure von spez. Gew. 1,38, entsprechend einem Gehalt von etwa 40%.)

Rückstand. 10 g dürfen beim Eindampfen auf dem Wasserbade höchstens 0,0005 g Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure. 5 g werden mit 50 g Wasser verdünnt; 12 Stunden nach Zusatz von Bariumchloridlösung darf sich kein Bariumsulfat abscheiden.

Salzsäure. 2 Tropfen werden nach dem Verdünnen mit 4 ccm Wasser mit Silbernitratlösung gefällt. Nach dem Durchschütteln gibt man etwa 6 ccm Ammoniumkarbonatlösung hinzu, digeriert mehrere Minuten in der Wärme und filtriert klar ab. Das Filtrat darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure höchstens eine schwache Trübung zeigen.

Jod und Jodwasserstoffsäure. Zu 5 Tropfen der Säure gibt man 5 ccm Wasser, 5 ccm wässeriges Ammoniak (spez. Gew. 0,96) und einen Tropfen Silbernitratlösung. Nach dem Umschütteln muss die Mischung klar oder doch nur so schwach getrübt sein, dass sie eben noch durchsichtig ist.

Phosphorige Säure und Phosphorsäure[2]). Man erhitzt 1 g der Säure mit 1 ccm Salpetersäure (spez. Gew. = 1,153) zum Kochen, versetzt nach dem Erkalten das Gemisch mit 4 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,96) und fügt 1 ccm Magnesiumsulfatlösung zu. Auch nach zweistündigem Stehen darf keine Abscheidung erfolgt sein.

Unterbromige Säure, HOBr.

Darstellung der wässerigen Lösung.

Man schüttelt nach Balard[3]) Quecksilberoxyd mit Bromwasser und fügt zu der gelblichen Flüssigkeit wiederholt weitere Mengen von Quecksilberoxyd und Bromwasser.

Eigenschaften: Strohgelbe Flüssigkeit mit stark bleichenden Eigenschaften.

[1]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893, S. 111.
[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.
[3]) J. prakt. Chem. 24 (1841) 291.

Hat die Lösung einen Gehalt von 6,21 Teilen unterbromiger Säure in 100 ccm erreicht, so zersetzt sie sich schon bei 30°; verdünntere Lösungen lassen beim Destillieren im Vakuum unter gleichzeitiger Bildung von Bromsäure zunächst eine stärkere Säure (0,736 g Brom in 100 ccm enthaltend), dann eine schwächere übergehen (Dancer). Destilliert man bei gewöhnlichem Druck, so geht anfangs Brom, dann ein gelbes, bleichendes Destillat über; im Vakuum bei 50 mm Druck siedet die Flüssigkeit bei 40° und liefert nur das letztere Destillat.

Bromsäure, $HBrO_3$.

Acidum bromicum.

Darstellung der wässerigen Lösung nach Rammelsberg [1]).

Man übergiesst 100 Teile fein zerriebenes Bariumbromat (durch Wechselzersetzung von 10 Teilen Kaliumbromat und 8 Teilen trockenem Bariumazetat, beide in siedend heisser Lösung, erhalten) mit einem erkalteten Gemisch von 24 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 240 Teilen Wasser und digeriert unter häufigem Umschütteln einige Zeit in der Kälte oder bei gelinder Wärme.

Die wässerige Lösung, auf dem Wasserbade konzentriert, zersetzt sich, wenn sie bei einem Gehalt von 4,26% Bromsäure noch weiter erhitzt wird. Im Vakuum kann man sie bis zu einem Gehalt von 50% bringen; bei weiterem Eindampfen tritt Zersetzung ein.

Eigenschaften: Farblose, fast geruchlose, sehr saure Flüssigkeit.

Jod, J.

Jodum.

I. Darstellung von reinem Jod.

Man erhitzt nach dem Verfahren von L. L. de Koninck [2]) ein Gemisch von getrocknetem und gepulvertem Jodkalium (1 Teil) und Kaliumdichromat (1,5—2 Teile) in einer Retorte, bis die Entwicklung von Joddämpfen aufhört. Man erhält dabei das Jod in fast theoretischer Ausbeute, ohne dass die üblichen Verunreinigungen des Jodkaliums stören.

II. Verarbeitung von Jodrückständen.

Zur Verarbeitung der im Laboratorium sich ansammelnden Jodrückstände verfährt Beilstein [3]) folgendermassen: Die Lösung wird mit überschüssigem Natriumkarbonat versetzt, eingedampft, geglüht (bei eintretender Schwärzung, bis die Masse wieder weiss geworden)

---

[1]) Pogg. **52**, 79; **55**, 63; J. prakt. Chem. **22** (1841) 364; **25** (1842) 225; Ann. **40** (1841) 247.

[2]) Bull. Assoc. Belge **17**, 157.

[3]) Z. f. Chem. **13** (1870) 528.

und der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert. Hierauf wird ein Gemisch von Stickoxyden eingeleitet, das man durch Erhitzen von Salpetersäure und Stärke erhält: in einen geräumigen Kolben werden 15 g Stärke mit 90 g Salpetersäure geschüttet und die Masse erwärmt, bis sich rote Dämpfe entwickeln, dann die Flamme entfernt und gekühlt, falls die Reaktion zu heftig wird. Die roten Dämpfe werden so lange eingeleitet, bis nicht mehr Jod ausfällt.

Das erhaltene Jod wird mit kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und sublimiert, da eine völlige Auswaschung der vorhandenen Salze nur schwer gelingt. — Zum Sublimieren verfährt Mohr folgendermassen: Das Jod wird auf dem Boden einer flachen Porzellanschale ohne Ausguss ausgebreitet, deren Rand mit Quarzsand abgeschliffen und mit einer gut schliessenden Glasplatte bedeckt ist; die Fugen werden mit Papierstreifen überklebt. Die Schale wird in ein ziemlich hoch mit Sand beschüttetes Sandbad gebracht und dieses längere Zeit mässig erhitzt. Die Sublimation muss sehr langsam ausgeführt werden, so dass sie einen bis mehrere Tage dauert.

Wird rohes Jod sublimiert, so bestreut man es zweckmässig mit wenig Jodkalium.

III. Reinigung technischen Jods.

1. Serullas wäscht das Jod mit Wasser, trocknet zwischen Papier und sublimiert. Durch Auflösen in Alkohol, Filtrieren und Fällen mit Wasser lässt es sich ebenfalls reinigen.

2. Nach Stas[1]) reinigt man das Jod von Chlor und Brom folgendermassen:

a) Man sättigt eine Lösung von 1 Teil Jodkalium in 1 Teil Wasser mit 4 Teilen Jod, versetzt mit Wasser bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages, dekantiert und fügt $^3/_4$ der Wassermenge hinzu, die zur Fällung der ganzen durch Wasser fällbaren Jodmenge erforderlich wäre. Das ausgeschiedene Jod wird durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen und mit Wasserdampf destilliert; man lässt abtropfen und trocknet in einer Glasglocke über mehrfach zu erneuerndem wasserfreien Bariumnitrat. Zur Entfernung von noch anhaftendem Wasser und Jodwasserstoff wird dann zweimal über gepulvertem reinen Bariumhydroxyd destilliert, von dem jedesmal $^1/_{20}$ dem Jod zugeführt wird.

b) Man zersetzt gereinigten Jodstickstoff (s. dort) durch Erwärmen mit der 10fachen Menge Wasser auf 60—65° und reinigt das erhaltene Jod wie oben.

---

[1]) J. B. 1867, 159.

3. Miller[1]) behandelt Jodkaliumlösung mit Chlor, bis das erst ausgefällte Jod sich wieder löst, setzt einen Ueberschuss von Jodkaliumlösung zu, wäscht und trocknet das ausgefallene Jod.

4. In schönen Kristallen erhält man Jod durch Sublimieren bei 50° auf einem Sandbade. Durch Schmelzen des Jods, teilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des flüssigen Jods erhält man grosse. aber selten gut ausgebildete Kristalle[2]).

5. Die Darstellung von reinem, chlorfreiem Jod durch Resublimieren des Jodes mit Jodkalium ist zeitraubend, da das Sublimieren langsam ausgeführt und mehrfach wiederholt werden muss, bis das Jod chlorfrei ist. G. Musset[3]) übergiesst daher eine beliebige Menge Jod in einem Becherglase mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung, bedeckt mit einer Glasplatte, erhitzt, bis das Jod geschmolzen ist und lässt erkalten. Das Jod lässt sich dann leicht herausnehmen und ist nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einem Trichter chlorfrei.

Die Mutterlauge wird zweckentsprechend verwertet, kann auch mehrmals benutzt werden.

6. Zur Entfernung von Jodzyan versetzt man das unreine Jod mit Eisen, Wasser und Kaliumkarbonat, wobei die Gesamtmenge des Zyans mit dem Eisen ausfällt (Herzog).

Eigenschaften: Schwarzgraue, rhombische Kristalle vom spez. Gew. 4,948 (bei 17°), welche bei 113—115° schmelzen. Das geschmolzene Jod siedet bei 183,5°. Der Joddampf hat einen eigentümlichen, in starker Verdünnung an frische Nüsse erinnernden Geruch. Der Geschmack des Jods ist sehr herb und scharf. Jod ist giftig; sein Dampf greift Augen und Schleimhäute heftig an.

In Wasser ist Jod nur sehr wenig löslich (1 Teil in 5524 Teilen Wasser von 10—12°). Reichlich löslich in Alkohol und Aether. sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen des Jods in organischen Lösungsmitteln zeigen je nach der Art der Solventien verschiedene Farben:

1. **Violette Färbung:**
   - Schwefelkohlenstoff,
   - Tetrachlorkohlenstoff,
   - Chloroform.
2. **Rote Färbung:**
   - Benzol,
   - Aethylenchlorid,
   - Aethylenbromid.
3. **Rotbraune Färbung:**
   - Toluol,
   - Bromäthyl,
   - p-Xylol,
   - Jodäthyl.
4. **Braune Färbung:**
   - Essigsäure,
   - Aether,
   - Alkohol,
   - Azeton.

Die offizinelle Jodtinktur ist eine 10proz. Lösung von Jod in Alkohol vom spez. Gew. 0,832.

---

1) Ann. Chim. (3) 9, 400.

2) Mitscherlich, Ber. Berl. Akad. 1855, 409.

3) Pharm. C.-H. (N.F.) 11, 230.

Wässerige Salzlösungen (Chlorammonium, Ammoniumnitrat) lösen Jod leicht; besonders reichlich wird es von Jodkalium aufgenommen, wie folgende Tabelle von Merz und Weith zeigt:

Spez. Gew. bei 7,9°	% Jodkalium	% Jod
1,0234	1,802	1,173
1,0433	3,159	2,303
1,0668	4,628	3,643
1,0881	5,935	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,663	7,368
1,1637	10,036	8,877
1,1893	11,034	9,949
1,2110	11,893	11,182
1,2293	12,643	12,060

Ganz reines Jod färbt Stärke nicht blau; bei Gegenwart von ganz geringen Spuren von Jodwasserstoff, wie solche meistens vorhanden sind, tritt intensive Blaufärbung ein, die in der Wärme verschwindet und in der Kälte wieder auftritt[1]).

Prüfung des sublimierten Jods[2]).

Rückstand. 1 g Jod darf bei vorsichtigem Erhitzen im Porzellanschälchen keinen Rückstand hinterlassen.

Zyan und Chlor. Werden 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 ccm Wasser geschüttelt und filtriert, wird dann ein Teil des Filtrates mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung, dann mit einem Körnchen Ferrosulfat, einem Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt, und gelinde erwärmt, so darf sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure nicht blau färben (Berlinerblaureaktion).

Der andere Teil des Filtrates liefert, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit überschüssigem Silbernitrat gefällt, ein Filtrat, das nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure keinen Niederschlag, sondern nur eine Trübung gibt.

Brom. Weiss[3]) erwärmt unter Durchleiten von Luft mit überschüssiger, mässig konzentrierter Ferrisulfatlösung und titriert das übergehende, in Jodkalium aufgefangene Jod mit Natriumthiosulfatlösung. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganat versetzt, unter Durchleiten von Luft auf 50—60° erwärmt und etwa übergehendes Brom in wässerigem Ammoniak aufgefangen.

[1]) Kommentar z. deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910), I, 705.
[2]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg chem. Präp., 1893, S. 115.
[3]) Repert. anal. Chem. 5, 202, 238.

Jodwasserstoff, HJ.

Jodwasserstoffsäure, Acidum hydrojodicum.

I. Gasförmiger Jodwasserstoff.

1. Aus den Elementen.

In der gleichen Weise wie Bromwasserstoff kann nach H. und W. Biltz Jodwasserstoff gewonnen werden. Zu diesem Zwecke trocknet man den aus dem Kippschen Apparate gewonnenen Wasserstoff in drei Schwefelsäurewaschflaschen und leitet ihn mittels eines Rohres in die Kugel eines kleinen Fraktionierkölbchens, das 50 g Jod enthält und gelinde erwärmt wird. Das kurze Destillierrohr des Fraktionierkölbchens ist mit Kork an ein 70 cm langes, weites Glasrohr gesetzt und wird ebenfalls warm gehalten. Im weiten Glasrohre befindet sich unweit der Eintrittstelle ein Bausch Platinasbest, der durch einen Breitbrenner erhitzt wird. Nicht in Reaktion getretenes Jod setzt sich im weiteren Teile des Rohres ab. Das Gasgemisch wird in einer aus einem Probierglase gefertigten Waschflasche durch sehr wenig Wasser gewaschen und kann in zwei hintereinander geschalteten Kölbchen mit Wasser aufgenommen werden. Vor Beginn des Versuches wird der Apparat mit Wasserstoff wie beim Bromwasserstoff gefüllt.

2. Aus Jod, Phosphor und Wasser.

Nach Lothar Meyer[1]) ist es zweckmässiger, einen Ueberschuss von Jod mit Phosphor und Wasser zusammenzubringen, als, wie die anderen Vorschriften verlangen, Jod und Wasser auf überschüssigen Phosphor wirken zu lassen, da im letzteren Falle die sehr lästige Bildung von Phosphorwasserstoff resp. Phosphoniumjodid nicht zu vermeiden ist. Man wendet deshalb die der Gleichung

$$P + 5J + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HJ$$

entsprechenden Mengen, etwa 100 g Jod, 5 g Phosphor und nur etwas mehr Wasser (20 g statt 12 g) an. Das Jod wird in eine aufwärts gerichtete tubulierte Retorte gebracht und mit etwa 10 g Wasser befeuchtet. Mit der anderen Hälfte des Wassers wird der rote Phosphor zu einem dünnen Brei angerührt, der in einen Tropftrichter eingefüllt wird, welcher statt durch einen Hahn mit einem langen, in sein unteres Ende eingeschliffenen, nicht zu dicken Glasstabe verschlossen ist. Man lässt nun durch vorsichtiges Emporziehen des Glasstabes einen Tropfen des Phosphor enthaltenden Wassers auf das Jod fallen, wartet die eintretende Reaktion ab und fügt dann allmählich und in kleinen Portionen weiter Phosphor hinzu. Auf diese Weise geht die Gasentwicklung

[1]) Ber. **20** (1887) 3381.

ruhig von statten, während bei anfänglich zu schnellem Eintragen der Phosphormischung eine Explosion erfolgen kann.

Das vom Jodwasserstoff mitgerissene Jod setzt sich fast vollständig im Halse der Retorte ab. Um es möglichst vollständig zurückzuhalten, ist es zweckmässig, die Retorte mit der Vorlage durch eine schräg aufwärts gerichtete, lange, gerade, nicht zu enge Glasröhre zu verbinden und das Gas schliesslich noch durch wenig, in einer U-förmigen Röhre befindliches Wasser zu waschen. Erst wenn die Entwicklung nachlässt, wird gelinde erwärmt, wodurch auch etwas Wasser verflüchtigt wird, das an den Wänden haftendes Jod wieder herabführt. Sollte auch nach längerem Erwärmen die Jodfarbe nicht verschwinden, so setzt man noch etwas, aber nur wenig Phosphor hinzu. Entwickelt sich kein Gas mehr, so destilliert man die wässerige Säure ab. Aus den oben angegebenen Mengen erhält man 74,4 g gasförmige Säure und 23,7 g durch Destillation; bei Anwendung von 35 g Wasser 47,5 g gasförmige Säure und 57,3 g durch Destillation.

Eigenschaften: Jodwasserstoff ist ein farbloses, schweres Gas vom spez. Gew. 4,3757, das an feuchter Luft starke weisse Nebel bildet. Es riecht ähnlich dem Chlorwasserstoff und wirkt beim Einatmen erstickend. Beim Erhitzen beginnt Jodwasserstoff bei 180° in seine Elemente zu zerfallen. — Sehr leicht löslich in Wasser.

II. Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure.

1. Zur Herstellung der Säure vom spez. Gew. 1,7 suspendiert man wenig fein gepulvertes Jod in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein (in einer umgekehrten Retorte mit weitem Hals) und setzt nach und nach Jod zu. (Die gebildete Jodwasserstoffsäure löst das nachgegebene Jod, das auf diese Art nicht von dem ausgeschiedenen Schwefel eingehüllt wird). Wenn alles Jod eingetragen ist, so wird ein Kohlensäurestrom eingeleitet, bis der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden ist, dann bringt man den Schwefel durch Schütteln zum Zusammenballen und filtriert. Sollte die Lösung noch nicht klar sein, so kocht man sie kurze Zeit und filtriert von neuem durch ein Barytfilter.

Die Säure vom spez. Gew. 1,7 destilliert bei 126—128°.

Will man Säure vom spez. Gew. 2,0 darstellen, so muss man wässerigen Jodwasserstoff zum Auffangen anwenden und die Vorlage mit Eis kühlen.

2. Nach Pettenkofer[1]) verfährt man folgendermassen: Man übergiesst 1 Teil gewöhnlichen Phosphor mit 24 Teilen Wasser von 60—70°, setzt unter Umrühren 2 Teile Jod hinzu, dekantiert von dem entstandenen Jodphosphor in ein Gefäss, das 14 Teile Jod enthält, giesst

[1]) J. B. 1866, 139.

die Lösung, nachdem sie sich mit Jod gesättigt hat, wieder zum Phosphor zurück, lässt sie bis zur Entfärbung damit in Berührung und wiederholt das abwechselnde Uebergiessen, bis alles Jod gelöst und die Flüssigkeit entfärbt ist. Von dem gebildeten amorphen Phosphor wird abfiltriert und die Flüssigkeit bis zur Sirupdicke destilliert. Das Destillat vom spez. Gew. 1,39—1,40 ist durch Jod etwas gefärbt.

3. Zur Darstellung von konzentrierter Säure verfährt man nach Bannow[1]) folgendermassen: Man löst in verdünnter Jodwasserstoffsäure etwa 2 Teile Jod und lässt die Lösung aus einem Scheidetrichter in einen Kolben, der mit derselben verdünnten Säure angefeuchteten amorphen Phosphor enthält, allmählich einfliessen. Den entwickelten Jodwasserstoff leitet man durch ein mit Glasstücken und rotem Phosphor gefülltes, wässerige Jodwasserstoffsäure enthaltendes Rohr, in welchem das mitgerissene Jod in Jodwasserstoff verwandelt wird. Das zur Absorption vorgelegte Wasser wird zweckmässig mit Eis gekühlt.

Die wässerige Lösung hat im konzentriertesten Zustande, bereitet durch Sättigen mit Gas bei 0°, das spez. Gew. 2,0. Beim Erwärmen entwickelt diese Säure schon bei 40°, reichlicher bei 55°, Gas; die Temperatur bleibt bei diesem Punkte eine Zeitlang stationär und steigt dann schnell auf den Siedepunkt der (in einer Wasserstoffatmosphäre) unverändert destillierenden Säure, nämlich auf 126—127°, bei welcher Temperatur eine Säure vom spez. Gew. 1,7 und einem Gehalt von 57% Jodwasserstoff übergeht.

Gehalt d. wäss. Jodwasserstoffsäure (Topsöe[2]), Gerlach) bezogen auf Wasser von 13° = 1.

% HJ	Vol.-Gew.	% HJ	Vol.-Gew.	% HJ	Vol.-Gew.	% HJ	Vol.-Gew.
1	1,008	16	1,127	31	1,283	46	1,491
2	1,015	17	1,137	32	1,295	47	1,508
3	1,022	18	1,146	33	1,307	48	1,525
4	1,029	19	1,155	34	1,320	49	1,543
5	1,037	20	1,165	35	1,333	50	1,561
6	1,045	21	1,175	36	1,346	51	1,579
7	1,053	22	1,185	37	1,359	52	1,597
8	1,061	23	1,195	38	1,372	53	1,615
9	1,069	24	1,205	39	1,386	54	1,634
10	1,077	25	1,216	40	1,400	55	1,654
11	1,085	26	1,227	41	1,414	56	1,674
12	1,093	27	1,238	42	1,429	57	1,694
13	1,102	28	1,249	43	1,444	58	1.713
14	1,110	29	1,260	44	1,459		
15	1,118	30	1,271	45	1,475		

[1]) Ber. 7 (1874) 1498.

[2]) S. auch Ber. 3 (1870) 403.

Volumgewicht der Jodwasserstoffsäure bei + 15° (Wright)[1]:

Vol.-Gew.	% HJ	Vol.-Gew.	% HJ	Vol.-Gew.	% HJ
1,000	0	1,187	20	1,438	40
1,045	5	1,239	25	1,533	45
1,091	10	1,296	30	1,650	50
1.138	15	1,361	35	1,700	52

Säuren von einem höheren spezifischen Gewichte als 1,7 rauchen an der Luft. Beim Aufbewahren zersetzen sich die wässerigen Säuren (besonders rasch an der Luft) unter Jodausscheidung. Kupferspäne verhindern das Braunwerden der Lösungen.

Prüfung einer Säure vom spez. Gew. 1,50.

Rückstand. 5 g der Säure sollen beim Erhitzen höchstens Spuren eines Rückstandes hinterlassen.

Chlor- und Bromwasserstoff. a) 1 g Jodwasserstoffsäure wird mit 20 ccm Wasser verdünnt, mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und nach Zufügen von 30 ccm wässerigen Ammoniaks (spez. Gew. 0,96) geschüttelt und filtriert. Das Filtrat soll nach dem Ansäuern mittels Salpetersäure nur schwache Trübung (Jodsilber ist in Ammoniak nicht ganz unlöslich) zeigen; keinesfalls darf sich ein Niederschlag absetzen[2]).

b) Man neutralisiert mit reiner Kalilauge, dampft zur Trockene ab und löst das geriebene Kaliumjodid in 12 Teilen 92proz. Alkohols. Kaliumchlorid und -bromid bleiben ungelöst.

Schwefelsäure. 5 g mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt dürfen auf Zusatz von Bariumchlorid innerhalb 12 Stunden kein Bariumsulfat abscheiden.

Schwermetalle und Erden. 10 g werden mit 100 ccm Wasser verdünnt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff darf kein gefärbter Niederschlag abgeschieden werden. Nach Zugabe von überschüssigem Ammoniak darf durch Schwefelammonium und Ammoniumoxalat keine Veränderung eintreten.

Jodpentafluorid, JFl_5.

Man leitet nach Moissan[3]) in ein Platinschiffchen, welches sich in einer horizontalen Glasröhre befindet und reines, trockenes Jod enthält, durch ein Platinrohr einen langsamen, kontinuierlichen Strom

[1]) Chem. News 23 (1871) 253.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[3]) Compt. rend. 135 (1902) 563.

von fluorwasserstoffreien Fluor. Die Glasröhre ist leicht geneigt, am Ende ausgezogen und rechtwinkelig umgebogen und mündet in eine auf 0° gekühlte U-Röhre, welche gegen Zutritt von Feuchtigkeit sorgfältig geschützt sein muss. Der ganze Apparat muss vollkommen trocken sein. Bei Beginn der Einwirkung von Fluor auf Jod entsteht eine schwach leuchtende Flamme; um Erwärmung und Jodverflüchtigung zu verhindern, kühlt man durch einen Strom kalten Wassers mittels Bleischlange. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, welche in der gekühlten U-Röhre bei + 8° bald zu einer kampferartigen Masse erstarrt.

Eigenschaften: Jodpentafluorid bildet eine farblose, an der Luft rauchende, die Atmungsorgane stark reizende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet und unzersetzt destilliert. Zwischen 400 und 500° tritt Zersetzung unter Jodabscheidung ein.

Jodmonochlorid, JCl.

Einfach-Chlorjod.

Man leitet über trockenes Jod nur so lange trockenes Chlorgas, bis das Jod völlig flüssig geworden ist. Oder man leitet Chlor über in einer Retorte befindliches Jod, bis Kristalle von Jodtrichlorid auftreten. Die rotbraune Flüssigkeit wird in Glasröhren abdestilliert, welche dann sofort zugeschmolzen werden[1]).

Eigenschaften: Rotbraunes Oel, welches bei 100—102° siedet und in reinem Zustande in der Kälte kristallinisch erstarrt. Besitzt stechenden Geruch (nach Chlor und Jod). Die Dämpfe reizen die Augen heftig. Alkohol und Aether lösen Jodmonochlorid unzersetzt; Wasser verursacht teilweise Zersetzung.

Jodtrichlorid, JCl_3.

Dreifach-Chlorjod.

Reines Jod wird in einem nicht zu lebhaften Strome stets überschüssigen Chlors bei gelinder Wärme verflüchtigt. Jodtrichlorid setzt sich als zitronengelbes, kristallinisches Sublimat an den kälteren Teilen des Apparates ab[2]).

Eigenschaften: Pomeranzengelbe Nadeln vom Schmp. 25°. Beim Schmelzen entwickelt sich Chlor. Sehr flüchtig. Riecht durchdringend stechend, zu Tränen und Husten reizend. Mit Wasser tritt teilweise Zersetzung ein unter Bildung von Jodsäure, Chlorwasserstoff und Jodmonochlorid.

[1]) W. Bornemann, Ann. 189 (1877) 184.

[2]) Brenken, Ber. 8 (1875) 487.

Jodmonobromid, JBr.

Jodbromür.

Man bringt Jod in eine Retorte und lässt wenig mehr als die berechnete Menge Brom aus einem Scheidetrichter zufliessen, wobei man die Retorte auf 25—50° erwärmt. Das überschüssige Brom wird durch einen Kohlensäurestrom vertrieben. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer kompakten Masse von jodähnlicher Farbe[1]).

Eigenschaften: Rotbraune Kristallmasse, welche bei 36° schmilzt. Riecht stark nach Brom, greift die Augen und Schleimhäute sehr stark an, färbt die Haut gelbbraun.

Jodpentoxyd, J_2O_5.

Jodsäureanhydrid.

Jodpentoxyd wird erhalten durch Erhitzen von Jodsäure auf 170—180°.

Eigenschaften: Weisse, kleine Kristallschuppen, welche bei 300° unter Zersetzung schmelzen, schwach (jodähnlich) riechen und sehr herb und sauer schmecken. Unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. In wässerigem Alkohol und in Wasser löst es sich unter Bildung des Hydrates.

Jodsäure, HJO_3.

Acidum jodicum.

1. Man erhitzt nach Connell[2]) in einem Kolben von Resistenzglas 1 Teil Jod und 10 Teile Salpetersäure (spez. Gew. 1,5), dampft zur Trockene, löst den festen gelblichen Rückstand zur Befreiung von Salpetersäure wieder in Wasser, dampft nochmals zur Trockene und erhitzt solange auf 200°, bis alle Salpetersäure mit dem Wasser fortgegangen ist. Dann wird in wenig Wasser zu einer sirupdicken Flüssigkeit gelöst; beim Abkühlen scheiden sich Kristalle der Jodsäure aus. (Der angewandte Kolben muss zur Vermeidung von Jodverlusten die fünfzigfache Menge der angewandten Flüssigkeitsmenge fassen können. Er wird zuerst nur schwach am Boden erhitzt; das empor sublimierte Jod wird öfters heruntergespült.

2. 30 g Jod werden nach Erdmann[3]) in einer Retorte aus schwer angreifbarem Glas mit 160 g reiner 98—100proz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,54) übergossen und unter Schütteln gelinde erwärmt. Da die gebildete Jodsäure durch die Stickoxyde wieder reduziert wird, so

[1]) Bornemann, Ann. 189 (1877) 183; Lagermark, Ber. 7 (1874) 907.
[2]) Schweiggers Journal 62, 493.
[3]) H. Erdmann, Lehrb. der anorg. Chem. 1910 S. 329.

verjagt man die roten Dämpfe, indem man einen kräftigen trockenen Luftstrom durch die Retorte mittels eines im Tubus der Retorte gut schliessenden Glasrohres leitet. Das Destillat wird, nachdem man Luft durch dasselbe geblasen, in die Retorte zurückgegossen. Dadurch wird zugleich auch Jod, das sich verflüchtigt und in der kühl zu haltenden Vorlage zusammen mit der Salpetersäure sich verdichtet hat, wieder in die Retorte gespült. Der schliesslich hinterbleibende weisse Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und in einer Porzellanschale auf dem Gasofen zur Kristallisation eingedampft. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eigenschaften: Aus der bis zur Sirupdicke abgedampften Lösung erhält man die Jodsäure beim Erkalten als weisses, glänzendes Pulver; durch langsames Eindunsten der Lösung bei 50—60° entstehen durchsichtige, rhombische Kristalle. Schmeckt sauer und herb. Löst sich sehr leicht in Wasser und zerfliesst an feuchter Luft.

Gehalt der wässerigen Jodsäure an J_2O_5 nach Kämmerer:

Vol.-Gew.	Proz. J_2O_5	Vol.-Gew.	Proz. J_2O_5
1,0053	1	1,4428	35
1,0203	5	1,5371	40
1,0525	10	1,6315	45
1,1223	15	1,7356	50
1,2093	20	1,8689	55
1,2773	25	1,9954	60
1,3464	30	2,1209	65

Ueberjodsäure, HJO_4.

Perjodsäure.

Man trägt nach Wells[1]) 12,7 g Jod in eine 10proz. Lösung von 60 g Natriumhydroxyd ein. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt; dann wird ein lebhafter Strom von Chlor in die siedende Flüssigkeit eingeleitet. Beginnt die Flüssigkeit infolge des gebildeten Niederschlages zu stossen, so entfernt man die Flamme und leitet weiter Chlor ein, bis keine Vermehrung des ausfallenden weissen Niederschlages von $Na_2H_3JO_6$ mehr stattfindet. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und in einem Dampftrockenschrank getrocknet. Man erhält so 22 g des Natriumsalzes (= 80% der Theorie). Das Natriumsalz wird in überschüssigem Wasser suspendiert, mit 3 Mol. Silbernitrat versetzt, die Flüssigkeit erhitzt, heiss filtriert und der schwarze Niederschlag von Silberperjodat, Ag_3JO_5, mit Wasser gewaschen. Das Silberperjodat wird in noch feuchtem Zustande in wenig Wasser suspendiert; dann wird unter

[1]) Am. Chem. J. 26 (1901) 278.

Umrühren Chlor eingeleitet, bis der Niederschlag fast weiss geworden ist. Das Chlorsilber wird hierauf durch Filtration entfernt, das Filtrat auf dem Wasserbade konzentriert und über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht. Die schönen Ueberjodsäurekristalle werden dann getrocknet.

Eigenschaften: Die wasserfreie Ueberjodsäure von der Zusammensetzung HJO_4 ist unbekannt. — Die erhältliche kristallisierte Säure entspricht der Zusammensetzung H_5JO_6 (oder $HJO_4 \cdot 2H_2O$). Sie kristallisiert in Prismen, welche bei 130° unter teilweiser Zersetzung in J_2O_5 schmelzen. Stark hygroskopisch; in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft gelb und riecht stark nach Ozon; das Kochen hält die Lösung ohne Zersetzung aus.

Volumgewicht der Ueberjodsäure-Lösungen bei 17° nach Thomsen[1]).

Vol.-Gew.	H_5JO_6 + n aq
1,4008	H_5JO_6 + 20 aq
1,2165	„ + 40 „
1,1121	„ + 80 „
1,0570	„ + 160 „
1,0288	„ + 320 „

Schwefel, S.

Sulfur.

I. Darstellung von vollkommen reinem Schwefel.

Vollständig reiner Schwefel wird hergestellt[2]), indem man möglichst reinen Schwefel (Chance-Schwefel, der bereits sehr rein ist und nur 0,01% Verunreinigung enthält) schmilzt, durch Glaswolle und durch Platingaze filtriert und zur Entfernung von Staub zweimal, ev. im Vakuum, destilliert. Der auf diese Weise bereitete Schwefel ist geruchlos, verdampft ohne Rückstand, und erstarrt bei plötzlicher Abkühlung der hocherhitzten Schmelze hellgelb; die dabei entstehenden vollkommen kristallinischen Produkte sind ohne Rückstand in Schwefelkohlenstoff löslich.

II. Darstellung von „gereinigtem Schwefel" (sulfur depuratum)[3]).

Sublimierter Schwefel wird gepulvert und gesiebt. Dann rührt man 10 Teile desselben mit 7 Teilen Wasser und 1 Teil wässerigem Ammoniak an und lässt unter öfterem Durchmischen 1 Tag lang stehen. Darauf wäscht man mit Wasser vollständig aus, trocknet bei einer Temperatur, welche nicht über 30° steigen soll und zerreibt schliesslich den Schwefel.

[1]) Ber. 7 (1884) 71.

[2]) Threlfall, Brearley und Allen, Proc. Roy. Soc. 56 (1894) 32.

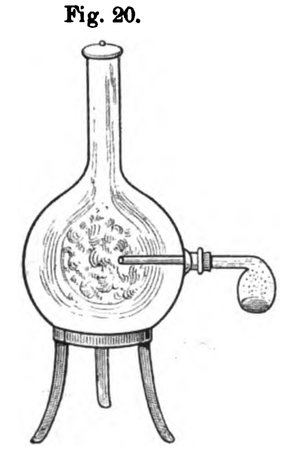
[3]) Kommentar z. deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II 427.

Prüfung. Trockenes, gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich beim Kochen in Natronlauge fast ganz lösen (Mineralbestandteile!) und angefeuchtetes Lackmuspapier nicht röten soll (freie Säure). Auf Gehalt an Arsenverbindungen prüft man folgendermassen: Man schüttelt 1 g des gereinigten Schwefels mit 20 ccm auf 35—40° erwärmten wässerigen Ammoniaks und lässt das Gemisch unter öfterem Umschütteln 1 Stunde stehen. Es darf dann das Filtrat weder beim Ansäuern mit Salzsäure noch auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt oder gefällt werden.

III. Darstellung von Schwefelblumen (sulfur sublimatum).

Schwefelblumen sind ein Präparat, das technisch in grossem Maßstabe fabriziert wird.

Fig. 20.



Im kleinen kann man sie durch Sublimation auf folgende Weise erhalten:

Der Hals einer Retorte wird mit Asbestpappe so in den Tubus eines Glasballons geklebt, dass der Retortenhals etwas nach oben gerichtet ist, damit der zur Flüssigkeit verdichtete Schwefel in die Retorte zurückfliessen kann und nicht in den Glasballon, der sonst leicht zerspringt. Man erhitzt sehr vorsichtig und langsam die etwa zur Hälfte gefüllte kleine Retorte; die Flamme soll schliesslich den Bauch der Retorte vollkommen einhüllen, damit sich auch an der oberen Glaswand kein Schwefel mehr kondensieren kann. Die Schwefeldämpfe gelangen in den Ballon und bilden an den Wandungen desselben einen gelben Beschlag von Schwefelblumen.

IV. Darstellung von Schwefelmilch (Sulfur praecipitatum; lac sulfuris).

1. In einem Kolben werden unter Kochen 13 Teile Wasser, 2 Teile Schwefelblumen, 1 Teil gebrannter Kalk (mit 3 Teilen Wasser gelöscht) gelöst. Zur Lösung gibt man unter Umrühren verdünnte Salzsäure in kleinen Anteilen hinzu, so dass das Kalziumsulfid nicht völlig zersetzt wird, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn aus. Man tut dies, damit nicht aus dem in Lösung vorhandenen Thiosulfat gelber Schwefel entsteht, der sich sonst der Schwefelmilch beimengt[1]).

2. Im Kommentar zum deutschen Arzneibuch[2]) findet sich

[1]) Wackenroder, Br. Arch. 26, 180.

[2]) Kommentar z. deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II, 427.

folgende Methode, die der Pharmacopoea Borussica entnommen ist und ein gutes Präparat gewährleistet:

12,5 Teile frisch gebrannter Kalk werden in einem eisernen Kessel mit 75 Teilen gewöhnlichem Wasser abgelöscht und in einen Brei verwandelt, dem man 25 Teile gereinigten Schwefel und dann 250 Teile Wasser zumischt. Nachdem man diese Mischung unter ständigem Umrühren und zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde gekocht, giesst man durch einen leinenen Spitzbeutel und wäscht mit heissem Wasser nach. Dann kocht man den Rückstand nochmals mit 150 Teilen Wasser $^1/_2$ Stunde, giesst wieder durch den Spitzbeutel und wäscht nochmals mit heissem Wasser.

Die gesammelte Kolatur lässt man in einer gut verschlossenen Flasche einige Tage absetzen; dann filtriert man und verdünnt das Filtrat mit soviel Wasser, dass es etwa 600 Teile beträgt. Dieser in ein grosses Gefäss gebrachten Flüssigkeit setzt man unter Umrühren allmählich 33 Teile reiner Salzsäure, die mit 66 Teilen destillierten Wassers versetzt ist, oder soviel von dieser verdünnten Säure hinzu, dass die über dem Schwefel stehende Flüssigkeit noch hellgelbe Farbe und alkalische Reaktion zeigt. Nachdem sich der ausgeschiedene Schwefel abgesetzt hat, giesst man von der überstehenden Flüssigkeit ab, wäscht den Schwefel mit destilliertem Wasser durch Dekantieren, wäscht ihn schliesslich noch in einem leinenen Spitzbeutel, bis das ablaufende Wasser weder alkalisch reagiert noch Silbernitratlösung trübt, presst ihn ab und trocknet bei einer Temperatur, die nicht über 30° steigen soll.

Enthält der gefällte Schwefel Eisen, so hat er eine graugrünliche Farbe. In diesem Falle giesst man zuerst von der Mutterlauge ab, wäscht den Schwefel einmal durch Dekantieren und zieht dann mit einem Gemisch von 3 Teilen reiner Salzsäure und 12 Teilen Wasser einige Zeit aus. Im übrigen verfährt man dann wie oben.

Eigenschaften: Gefällter Schwefel ist höchst fein verteilter, amorpher Schwefel von gelber oder schwach grauer Farbe, ohne Geschmack, fast geruchlos. Gut getrocknet verändert er sich bei zweckmässigem Aufbewahren kaum. Erst nach längerer Zeit nimmt er, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, saure Reaktion und schwachen Geruch an.

V. Umwandlung von monoklinem Schwefel in rhombischen und umgekehrt.

Etwa 7 g Schwefel werden nach H. und W. Biltz[1]) in einem Probierglase bis zum Schmelzen und Beginn der Dunkelfärbung (140 bis 150°) erhitzt; in die Schmelze wird ein Thermometer getaucht und festgeklemmt. Lässt man in einem 80—90° warmen Schwefelsäurebade

[1]) Uebungsbeispiele 1920, S. 28.

(Becherglas) abkühlen und hebt bei etwa 110° durch Eintauchen eines Glasfadens die Unterkühlung auf, so erstarrt der Schwefel zu wachsgelben, durchsichtigen, monoklinen Nadeln, wobei die gleichzeitig frei werdende Schmelzwärme die Temperatur um einige Grad erhöht. Bis zum nächsten Tage, schneller nach Befeuchten der abgekühlten Masse mit etwas Schwefelkohlenstoff, werden die Kristalle hellgelb und undurchsichtig; sie sind in ein Aggregat von rhombischen Kriställchen übergegangen.

Erhitzt man einige klare rhombische Schwefelkristalle in einem Probierglase, das in ein Becherglas mit kochender starker Kochsalzlösung (108—112°) eintaucht, während 2—3 Stunden, wobei man das verdampfende Wasser zeitweise ersetzt, so werden die Schwefelkristalle allmählich trüb und gehen schliesslich völlig in eine mürbe, matthellgelbe Masse von monoklinem Schwefel über.

VI. Darstellung von plastischem Schwefel.

Der sog. „plastische" Schwefel wird erhalten, indem man Schwefel stark erhitzt und dann dadurch eine rasche Abkühlung herbeiführt, dass man die Schmelze in dünnem Strahle in kaltes Wasser giesst. Beim Aufbewahren verliert der plastische Schwefel bald seine Bildsamkeit und wird spröde.

VII. Darstellung von kolloidem Schwefel.

1. Nach Lobry de Bruyn[1]) erhält man eine hellgelbe kolloide Schwefellösung beim Vermischen etwa halbnormaler, äquimolekularer Lösungen von Natriumthiosulfat und Salzsäure. Die Lösung scheidet schnell Schwefel ab; durch Zusatz von Gelatine kann man sie länger haltbar machen, indem man 10 ccm einer 20proz. Gelatinelösung mit 5 ccm einer 0,4 n-Thiosulfatlösung und andere 10 ccm der Gelatinelösung mit 5 ccm der Salzsäure mischt. Man giesst dann die beiden Lösungen, deren Temperatur 25—30° ist, zusammen und kühlt schnell durch Eingiessen in eine mit Eis gekühlte Schale ab. In der Gelatine hält sich die klare kolloide Lösung etwa $^1/_4$ Stunde.

2. Sven Odén[2]) fand, dass man am zweckmässigsten den Schwefel in fast ausschliesslich kolloider Form erhalten kann, wenn in eine möglichst konzentrierte kalte Schwefeldioxydlösung ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Wenn nach öfterer Wiederholung dieser Einleitung, ohne Zwischenschaltung einer Periode mit Schwefeldioxydeinleitung, der Schwefel mit Chlornatrium als

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19 (1900) 236; C.-B. 1900 II, 889.

[2]) Sven Odén, Der kolloide Schwefel 1913, S. 35; C.-B. 1913 II, 654; s. auch Ber. 46 (1913) 3089.

Koagulum ausgefällt wird, ist die ganze Menge in reinem Wasser wieder löslich und gibt ein haltbares Sol.

Eigenschaften: Die amikroskopischen Schwefelhydrosole sind in der Durchsicht hellgelbe Flüssigkeiten. Mit zunehmender Teilchengrösse werden dieselben mehr und mehr trüb und schliesslich milchigweiss. Gleichzeitig kann man eine Aenderung der Farbennuance bemerken, so dass die Farbe mehr rötlich bis rötlichbraun bei den Solen mit Teilchen an der Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit erscheint. Bei Solen mit noch grösseren Teilchen treten purpurne bis blaue Farbentöne auf, mit zunehmender Teilchengrösse aber wird die Reinheit der Farbe weniger gut, so dass man von charakteristischen Farben kaum sprechen kann. Durch Verwendung von Gelatine als Schutzkolloid soll es nach R. E. Liesegang gelingen, reinere blaue Farben hervorzubringen.

Schwefelwasserstoff, H_2S.

Schwefelwasserstoffsäure, Acidum hydrosulfuricum, früher Hydrothionsäure genannt.

I. Aus Schwefeleisen und Säure.

Die gewöhnlichste Darstellung von Schwefelwasserstoff im Laboratorium ist die aus Schwefeleisen im Kippschen Apparat. Als Säure kommt dabei am zweckmässigsten verdünnte Salzsäure (1 Vol. konzentrierter Säure + 1 Vol. Wasser) in Anwendung. Das Schwefeleisen wird in etwa nussgrossen Stücken verwendet. An Stelle des Kippschen Apparates hat sich auch der folgende Apparat (s. Fig. 21) als praktisch bewährt[1]):

Zur Entwicklung des Gases dient ein weithalsiges, zylinderförmiges Gefäss, das unten einen Stutzen zum Ablassen der Flüssigkeit besitzt und mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung führt ein langes Trichterrohr bis zum Boden des Gefässes, durch die andere ein zweimal umgebogenes Glasrohr zu einer Woulfschen Flasche, die als Waschflasche dient und zur Hälfte mit abgekochtem destillierten Wasser gefüllt ist. Der Ablassstutzen wird mit einem Gummistopfen verschlossen. Füllt man nun das Zylindergefäss mit erbsengrossen Stücken von Schwefeleisen vollständig an und giesst nach dem Aufsetzen des Stopfens verdünnte arsenfreie Schwefelsäure durch die Trichterröhre, so dass das Gefäss reichlich bis zu $^1/_3$ gefüllt ist, so entwickelt sich bald ein Schwefelwasserstoffstrom. Beim Hindurchstreichen durch das trockene Schwefeleisen wird der Gasstrom von mitgerissener Schwefelsäure befreit; in der Woulfschen

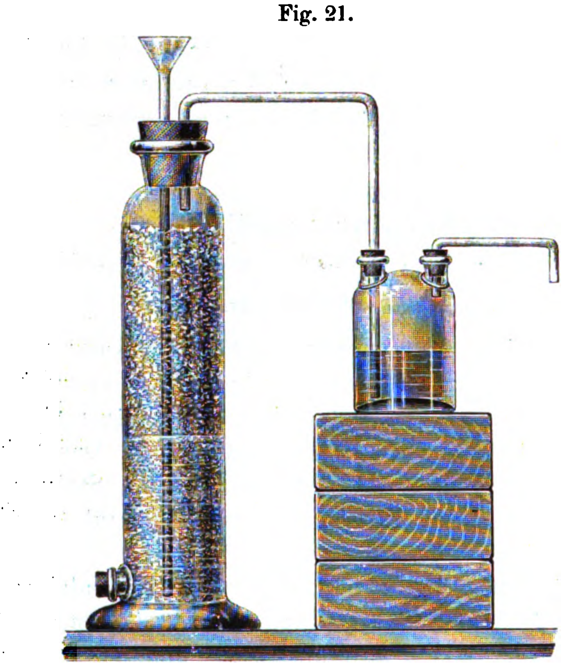
[1]) Kommentar z. deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II, 595; s. auch Z. angew. Chem. 30 (1917) 176. Aufsatzteil.



Flasche wird er noch gewaschen. Nach der Benützung des Apparates lässt man sofort die Säure abfliessen, bevor Eisensulfat auskristallisieren kann, und wäscht das noch unzersetzte Schwefeleisen durch Nachgiessen von lauwarmem destillierten Wasser.

Da das käufliche Schwefeleisen fast stets mit Arsenid verunreinigt ist, so enthält der daraus entwickelte Schwefelwasserstoff eine kleine Menge Arsenwasserstoff. Dieser Uebelstand lässt sich beseitigen durch Anwendung einer der unten angewendeten Reinigungsmethoden, oder

Fig. 21.



Aus dem Kommentar z. deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II.

indem man von arsenfreiem Material ausgeht. Reines Schwefeleisen (FeS) stellt man dar durch Zusammenschmelzen von 3 Teilen reinen Eisenfeilspänen und 2 Teilen arsenfreiem Schwefel (die Vereinigung erfolgt unter Feuererscheinung). Die so dargestellte schwarzgraue metallglänzende Masse enthält noch unangegriffenes metallisches Eisen, weshalb der daraus entwickelte Schwefelwasserstoff mit etwas elementarem Wasserstoff vermischt ist; derselbe stört aber in weitaus den meisten Fällen der Anwendung nicht. Benötigt man ganz reinen Schwefelwasserstoff, so bedient man sich einer der unter II. angegebenen Darstellungsmethoden.

II. Aus anderen Sulfiden und Säuren.

Reinen, arsenfreien Schwefelwasserstoff kann man darstellen, indem man Grauspiessglanz (in Form eines groben Pulvers) mit reiner Salzsäure erwärmt. Zur Entfernung des mitgerissenen Chlorwasserstoffes leitet man das Gas durch eine mit Wasser beschickte Waschflasche und trocknet es dann mittels eines Chlorkalziumturmes.

Sehr reiner Schwefelwasserstoff lässt sich auch erhalten aus Aluminiumsulfid und Wasser[1]), indem man diese Materialien in einem Gasentwicklungsapparate miteinander in Berührung bringt. Man wendet dabei immer nur annähernd soviel Aluminiumsulfid an, als man für eine Operation brauchen wird.

Bequem ist auch folgendes Verfahren nach Fresenius[2]): Man formt Würfel aus 4 Teilen Kalziumsulfid, 1 Teil gebranntem Gips und wenig Wasser, und entwickelt aus ihnen im Kippschen Apparat mit verdünnter Salzsäure das Gas.

Reinigung des Schwefelwasserstoffgases.

1. Da das aus Schwefeleisen entwickelte Schwefelwasserstoffgas häufig arsenhaltig ist, so ist oft, besonders für analytische Zwecke eine Reinigung notwendig. Durch Waschen mit Wasser lässt sich dem Gas sein Arsengehalt nicht entziehen, wohl aber durch Waschen mit verdünnter Salzsäure. Nach W. Lenz[3]) verwendet man ein System von 4 Waschflaschen, welche im Viereck auf eine dicke Eisenplatte gestellt sind und während des Versuches auf 60—70° erhitzt werden. Jede der Waschflaschen enthält etwa 20 ccm Flüssigkeit; die erste wird mit einer Mischung aus 1 Teil 25proz. Salzsäure und 2 Teilen Wasser, die zweite mit einer solchen aus 1 Teil Salzsäure und 4 Teilen Wasser, die dritte mit 1 Teil Salzsäure und 8 Teilen Wasser, die vierte mit destilliertem Wasser beschickt. Zu den Verschlüssen verwendet man Korke, nicht Gummistopfen und auch das System der Waschflaschen wird am besten stabil mit Glasröhren ohne Gummiverbindungen hergestellt. Als Gasleitungsschläuche dienen schwarze (nicht vulkanisierte) Gummischläuche. Auf diese Weise gereinigtes Schwefelwasserstoffgas ist vollkommen frei von Arsenwasserstoff.

2. Eine andere zweckmässige und einfache Reinigungsmethode hat O. Jacobsen[4]) angegeben. Das durch einen Chlorkalziumturm getrocknete Schwefelwasserstoffgas wird durch eine mit trockenem Jod gefüllte U-Röhre geschickt und dann in einer Waschflasche mit Wasser

---

[1]) Pharm. Ztg. 1907, S. 681; s. auch Bull. soc. chim. (4) **1** (1907) 36 u. Handb. der Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie v. Prof. Dr. Stähler 4. Bd. S. 59.

[2]) Z. analyt. Chem. **26** (1887) 339.

[3]) Z. analyt. Chem. **22** (1883) 393.

[4]) Ber. **20** (1887) 1999.



gewaschen. Das Jod setzt sich mit dem Arsenwasserstoff um unter Bildung von Arsenjodid.

Eigenschaften: Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von stinkendem, jenem fauler Eier ähnlichem Geruche. Er ist selbst in geringen Dosen ein heftig wirkendes Gift; als Gegenmittel wird Einatmen von sehr verdünntem Chlor empfohlen. Angezündet verbrennt er zu schwefliger Säure und Wasser. Bei 15—16 Atmosphären verdichtet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sdp. —61,8, nach Perrot und Baumé —60,2[1]). Schmp. —83°. Gewicht des Normalliters = 1,5392 g. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur sein dreifaches Volumen an Schwefelwasserstoffgas.

Darstellung und Aufbewahrung von Schwefelwasserstoffwasser.

Man leitet gereinigten Schwefelwasserstoff in ausgekochtes und wieder erkaltetes destilliertes Wasser. Die Sättigung ist erreicht, wenn man beim Schütteln der mit dem Daumen verschlossenen Flasche einen Ueberdruck verspürt. Die möglichst vollständig angefüllten Flaschen werden gut verkorkt; zum Abschluss der Luft werden die Korke noch mit geschmolzenem Paraffin oder Siegellack übergossen. Bewahrt man das Schwefelwasserstoffwasser in derartig verschlossenen Flaschen an einem kühlen Orte vor Licht geschützt auf, so ist es lange Zeit haltbar.

Tabelle der Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser und in Alkohol[2]):

Temperatur in C°	Absorptionskoeffizient α[3]) für		Temperatur in C°	Absorptionskoeffizient α für	
	Wasser	Alkohol		Wasser	Alkohol
0	4,3706	17,891	21	2,8430	7,030
1	4,2874	17,242	22	2,7817	6,659
2	4,2053	16,606	23	2,7215	6,300
3	4,1243	15,983	24	2,6624	5,955
4	4,0442	15,373	25	2,6041	5,625
5	3,9652	14,776	26	2,5470	—
6	3,8872	14,193	27	2,4909	—
7	3,8102	13,623	28	2,4357	—
8	3,7345	13,066	29	2,3819	—
9	3,6596	12,523	30	2,3290	—
10	3,5858	11,992	31	2,2771	—
11	3,5132	11,475	32	2,2262	—
12	3,4415	10,971	33	2,1764	—
13	3,3708	10,480	34	2,1277	—
14	3,3012	10,003	35	2,0799	—
15	3,2326	9,539	36	2,0332	—
16	3,1651	9,088	37	1,9876	—
17	3,0986	8,650	38	1,9430	—
18	3,0331	8,225	39	1,8994	—
19	2,9687	7,814	40	1,8569	—
20	2,9053	7,415			

[1]) Wied. Ann. **31** (1887) 66.
[2]) Carius, Ann. **94** (1855) 140.
[3]) 1 Vol. Wasser absorbiert bei 0° und 760 mm Druck α Vol. H_2S.

Wasserstoffpersulfide.

Als Ausgangsmaterial dient Natriumpolysulfid. Zu seiner Darstellung erhitzt man nach Bloch und Höhn[1]) 500 g technisches, rohes Natriumsulfid von der annähernden Zusammensetzung $Na_2S \cdot 9H_2O$ mit einem Ueberschuss (250 g) von vorgereinigtem Schwefel (Schwefelblumen) 3 Stunden lang im Wasserbade unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff. Das feste Schwefelnatrium schmilzt nach kurzem Erhitzen im Kristallwasser und beginnt sogleich Schwefel zu lösen. Beim Aufnehmen der dunkelrotbraunen Schmelze mit etwa 400 ccm Wasser erhält man eine Lösung, deren Inhalt die Zusammensetzung zwischen Na_2S_4 und Na_2S_5 (näher an Na_2S_4) hat. In gleicher Weise lassen sich Lösungen der Zusammensetzung Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4 und Na_2S_5 darstellen (s. Tabelle!). Bei der Gewinnung von Na_2S_5 ist zur genügenden Lösung von Schwefel ein Zusatz von wenig Alkohol nötig.

Tabelle.

Polysulfid	Aus g $Na_2S \cdot 9H_2O$	+ g Schwefel	Menge des erhaltenen W. P.	Zusammensetzung des rohen W. P. H_2S-Gehalt	Spez. Gew.
Na-Polysulfid	100	45	27—32		
Na_2S_2	100	18	14	22,48 2,4	1,625
Na_2S_3	100	28	16	20,08 1,56	1,642 } 0,072
Na_2S_4	100	42	27	18,52 1,39	1,687
Na_2S_5	100	56	33	16,85	1,697

Die wässerigen Lösungen dieser Natriumpolysulfide dienen zur Darstellung von rohem Wasserstoffpersulfid.

I. Rohes Wasserstoffpersulfid.

Man lässt unter Wasserstoffdruck die auf 1 Liter aufgefüllte wässerige Polysulfidlösung aus einem Scheidetrichter in dünnem Strahle in ein grosses Becherglas einlaufen, in welchem sich ein Ueberschuss von mit Eis verdünnter Salzsäure (1 Teil Eis und 1 Teil Säure vom spez. Gew. 1,19) befindet und kühlt die Säure in dem Becherglase von aussen mit Kältemischung. Bei Einhaltung einer Temperatur von — 10° bis etwa 0° und unausgesetztem Rühren der Säure bildet sich eine weissliche, schliesslich gelb werdende Emulsion, aus welcher sich allmählich ein gelbes Oel am Boden des Glases absetzt. Man trennt dieses Oel, welches rohes Wasserstoffpersulfid vorstellt, von der Säure im Scheidetrichter, und trocknet es mit gekörntem Chlorkalzium, über

[1]) Ber. 41 (1908) 1961.

welches einige Zeit trockenes Salzsäuregas geleitet wurde. Nicht so behandeltes Chlorkalzium oder Chlorzink zersetzt das rohe und besonders das reine Wasserstoffpersulfid. Vor allem wichtig ist das Ansäuern aller Gefässe und Geräte, die beim Arbeiten mit Wasserstoffpersulfid gebraucht werden, oder das Andunsten mit Salzsäuregas, um die Alkalität des Glases zu neutralisieren.

Eigenschaften: Rohes Wasserstoffpersulfid hat keine einheitliche Zusammensetzung, sondern besitzt nur die annähernde Zusammensetzung H_2S_5. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gelb, olivenölähnlich und erinnert im Geruche an Chlorschwefel und Kampfer. Es zersetzt sich bei stundenlangem Stehen unter Bildung von Schwefelwasserstoff, schliesslich scheidet sich Schwefel ab. Mit einer Bunsenflamme entzündet es sich und verbrennt mit fahlblauer Flamme. Verdünnte Säuren, besonders Salzsäure, wirken konservierend. Alkalien bewirken momentane Zersetzung. In Wasser scheint sich Wasserstoffpersulfid etwas zu lösen, in Benzol (Chloroform, Toluol, Xylol) ist frisch bereitetes klar löslich (Kriterium für die Reinheit); in Benzol nicht vollständig lösliches ist jedenfalls stark schwefelhaltig. Nach 24 Stunden bei 20° oder einige Tage bei 0° geht es nicht mehr vollkommen in Lösung. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum erhält man Wasserstoffdi- und -trisulfid.

II. Wasserstoffdisulfid H_2S_2 und Wasserstofftrisulfid H_2S_3.

Hydrodisulfid. Hydrotrisulfid.

Ausgangsmaterial ist rohes, frisch bereitetes Wasserstoffpersulfid, welches nach Bloch und Höhn[1]) zur Erzielung besserer Ausbeuten in kleinen Portionen in einem geeigneten Apparat destilliert wird.

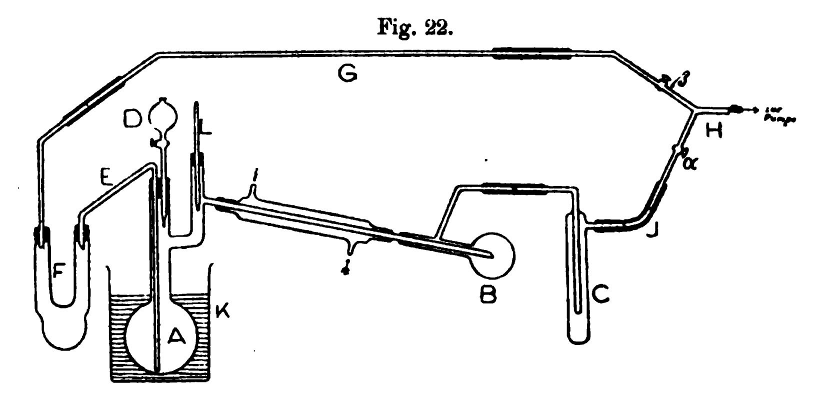
Der 300 ccm fassende Anschützkolben A (Fig. 22) ist mittels eines langen, mit Leitungswasser gekühlten Kühlrohres mit der Vorlage B (Fraktionierkolben zu 150 ccm) verbunden, diese mit dem stark abzukühlenden Gefäss C. Andererseits steht der Anschützkolben A durch das bis auf den Boden reichende Rohr E mit einem unten erweiterten U-Rohr F in Verbindung. Zur Pumpe führt über Natronkalk-Chlorkalziumröhre und Manometer das Gabelrohr H, das durch entsprechende Stellung der Glashähne α und β entweder durch den Schlauch J mit dem Gefäss C oder durch Rohr G mit U-Rohr F verbunden werden kann. Die Beschickung des Kolbens A erfolgt durch den unten kapillar ausgezogenen Tropftrichter D.

Nachdem man durch die ganze Apparatur etwa 10 Minuten Chlorwasserstoffgas geleitet hat, erhitzt man das Glyzerinbad K, in welchem sich der Kolben A befindet, auf 110—125° und evakuiert (α offen, β ge-

[1]) Ber. **41** (1908) 1971—80.

schlossen) mit der Wasserluftpumpe auf ca. 20 mm. Dann lässt man bei derselben Hahnstellung aus D langsam 15 ccm Rohpersulfid einlaufen. Etwa 30 Sekunden nach Beginn des Einlaufens erfolgt lebhaftes Aufschäumen (bei mehr als 15 ccm Persulfid besteht Gefahr des Ueberschäumens) und Destillation in die Vorlage B in regelmässiger Tropfenfolge. Die Temperatur der Dämpfe, abgelesen am Thermometer L, steigt dabei bis über 60° an. Bald lässt das Schäumen und die Destillation wieder nach; dann schliesst man Hahn α und öffnet Hahn β. Nun wirkt das Vakuum durch Rohr G, Gefäss F und Rohr E, und saugt fast den ganzen Destillationsrückstand in das U-Rohr F über. Nun öffnet man wieder Hahn α, schliesst β, lässt wieder 15 ccm Persulfid einlaufen usw. Auf diese Weise geht die Destillation glatt und ohne Unterbrechung vor sich. Am Rohr G lässt sich mittels eines T-Stückes noch ein Sicherheitsventil zur Vermeidung des verfrühten

Fig. 22.



Uebersaugens anbringen. Das Destillat in B ist fast reines Wasserstofftrisulfid; es kann durch kurzes Wegsaugen von etwas H_2S und H_2S_2 und durch Ausfrieren und Abgiessen vollständig rein erhalten werden. Das Destillat in C ist Wasserstoffdisulfid, das nach einmaliger Destillation unter Atmosphärendruck analysenrein ist.

Eigenschaften: Wasserstoffdisulfid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle, gelbliche Flüssigkeit; die Dämpfe reizen Augen und Schleimhäute stark und sind leichter entzündlich als die des Trisulfides. Wasser zersetzt rasch, Alkalien stürmisch. ebenso Alkohol. Mit Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol unzersetzt zu farblosen Lösungen mischbar. Sdp. + 75° und spez. Gew. 1,376.

Wasserstofftrisulfid ist eine bei gewöhnlicher Temperatur hellgelbe, bei tiefer Temperatur oder in einzelnen Tropfen farblose, ölartige Flüssigkeit vom Sdp. — 53° und spez. Gew. 1,496 bei 15°. Es riecht ähnlich wie Chlorschwefel, in der Kälte wie Kampfer. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute stark. Bei — 52 bis — 54° wavellitähnliche,

schimmelpilzähnliche Kristalle. Nach tagelangem Stehen, schneller am Lichte und besonders beim Erwärmen tritt Zersetzung ein unter Schwefelabscheidung. Es ist viel leichter entzündlich als das rohe Persulfid und brennt mit fahlblauer Flamme. Amylalkohol bewirkt explosionsartige Zersetzung. Mit Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnis zu klaren, relativ beständigen Lösungen mischbar. Reines Hydrotrisulfid geht beim Erhitzen im Vakuum (20 mm, Glyzerinbad 100°) zu etwa $^1/_3$ in Hydrodisulfid über.

Hydroschweflige Säure, $H_2S_2O_4$ [1]).

Unterschweflige Säure.

Die freie Säure ist in wässeriger Lösung nur einige Augenblicke haltbar. Ueber ein Salz derselben siehe unter Natriumhydrosulfit!

Schwefeldioxyd, SO_2.

In wässeriger Lösung: Schweflige Säure, Acidum sulfurosum.

I. Gasförmiges Schwefeldioxyd.

1. Aus Kupfer und Schwefelsäure. — Man erhitzt in einem Rundkolben auf dem Wasser- oder Sandbade 100 g Kupferdrehspäne mit dem gleichen Gewichte konzentrierter Schwefelsäure. Wenn durch das Erhitzen die Entwicklung von Schwefeldioxyd in Gang gebracht ist, so ist eine weitere Wärmezufuhr nicht mehr nötig. Lässt nach einiger Zeit die Gasentwicklung nach oder wird sie während der Reaktion infolge zu starker Erwärmung einmal zu stürmisch, so lässt man aus einem Tropftrichter, mit welchem der Kolben montiert ist, noch 100 g konzentrierte Schwefelsäure zufliessen. Das entwickelte Gas wird mit wenig Wasser gewaschen und mittels Chlorkalzium getrocknet.

2. Aus Natriumsulfitlösung. — Man lässt zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumsulfit konzentrierte Schwefelsäure tropfen und trocknet das entwickelte Gas mittels Chlorkalzium.

3. Aus Kalziumsulfit im Kippschen Apparat. — Man füllt nach der Methode von Neumann [2]) die mittlere Kugel eines Kippschen Apparates mit einem zu Würfel geformten Gemisch aus 3 Teilen Kalziumsulfit und 1 Teil Gips und lässt konzentrierte Schwefelsäure zufliessen. Es ist zweckmässig, nicht mehr Würfel zu verwenden, als der benötigten Menge Schwefeldioxyd entspricht. Aus $^1/_2$ kg der

---

[1]) J. B. (1886) 2123, (1869) 204; Z. angew. Chem. **49** (1906) 444. Compt. rend. **85** (1877) 225.

[2]) Ber. **20** (1887) 1584.

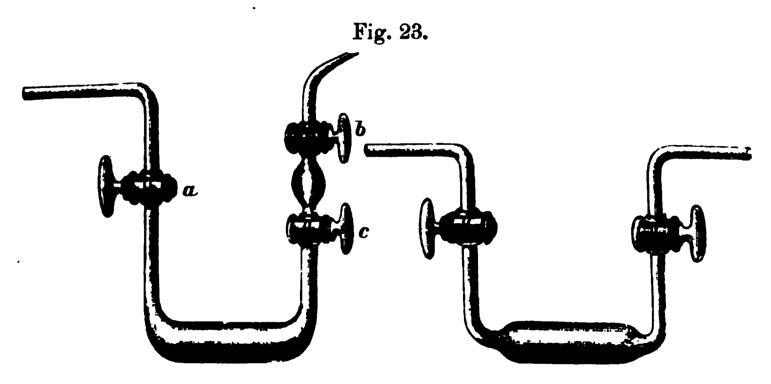
Würfel kann man einen ungefähr 30 Stunden lang andauernden, konstanten Gasstrom erzeugen, welcher jederzeit abgestellt und wieder in Gang gesetzt werden kann.

Eigenschaften: Farbloses Gas von stechendem, zum Husten reizenden Geruch. Leicht löslich in Wasser (siehe unten). Es lässt sich bei 15—20° schon durch einen Druck von 4—5 Atmosphären verflüssigen.

II. Flüssiges Schwefeldioxyd.

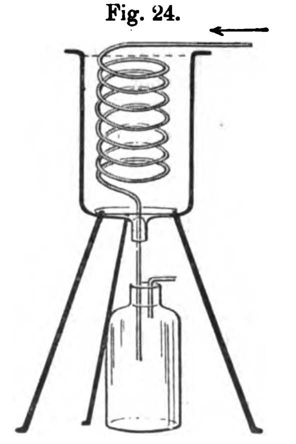
Man leitet Schwefeldioxydgas, welches durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde, in Kondensations-

Fig. 23.



röhren (s. Fig. 23), die in einer guten Kältemischung aus Kochsalz und Schnee (gut zerstossenem Eis) stehen. Das nicht kondensierte Gas leitet man in Wasser oder in einen gut funktionierenden Abzug. Hat man grössere Mengen flüssigen Schwefeldioxydes nötig, so empfiehlt es sich, die Kondensation in einer aufrecht stehenden Kühlschlange vorzunehmen (s. Fig. 24).

Fig. 24.



Eigenschaften: Farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei —10° siedet.

Beim Arbeiten mit dem flüssigen Schwefeldioxyd beachte man, dass die Flüssigkeit leicht Siedepunktsverzögerungen erleidet und dann plötzlich aus dem offenen Gefässe geschleudert werden kann. Das Manipulieren bei gewöhnlicher Temperatur ist in den oben abgebildeten Kondensationsröhren sehr bequem [1]); man öffnet zuerst nur Hahn c und lässt in den Raum zwischen b und c ein wenig Flüssigkeit übertreten. Dann schliesst man c und öffnet bei aufrecht gestelltem Apparat Hahn b, um die Luft austreten zu lassen.

[1]) Aus Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893, S. 189.

Schwefeldioxyd-

Berechnet von L. Vanino

Gewichte eines Kubikzentimeters Schwefeldioxyd in mg für einen

1 ccm SO_2 bei 0° und 760 mm $0{,}08995 \cdot \frac{64{,}07}{2}$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer 13—19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm, 4 mm ab 25° in

Barometer mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg
700	2,5266	2,5154	2,5042	2,4933	2,4820	2,4705	2,4583	2,4468	2,4347	2,4231	2,4122
702	2,5339	2,5227	2,5115	2,5006	2,4891	2,4772	2,4654	2,4539	2,4420	2,4301	2,4189
704	2,5407	2,5298	2,5185	2,5077	2,4964	2,4843	2,4728	2,4609	2,4490	2,4371	2,4260
706	2,5486	2,5372	2,5259	2,5150	2,5038	2,4913	2,4798	2,4682	2,4561	2,4446	2,4333
708	2,5557	2,5445	2,5333	2,5220	2,5109	2,4987	2,4868	2,4753	2,4632	2,4516	2,4404
710	2,5630	2,5519	2,5403	2,5295	2,5182	2,5060	2,4942	2,4824	2,4705	2,4587	2,4474
712	2,5705	2,5589	2,5477	2,5368	2,5253	2,5128	2,5010	2,4897	2,4775	2,4657	2,4545
714	2,5778	2,5663	2,5551	2,5439	2,5327	2,5205	2,5080	2,4968	2,4846	2,4728	2,4616
716	2,5852	2,5736	2,5621	2,5512	2,5397	2,5275	2,5153	2,5038	2,4917	2,4798	2,4686
718	2,5929	2,5810	2,5693	2,5586	2,5470	2,5346	2,5224	2,5109	2,4987	2,4869	2,4757
720	2,5996	2,5881	2,5769	2,5656	2,5541	2,5419	2,5301	2,5182	2,5060	2,4942	2,4827
722	2,6070	2,5954	2,5842	2,5730	2,5615	2,5490	2,5372	2,5253	2,5131	2,5013	2,4897
724	2,6143	2,6028	2,5912	2,5800	2,5685	2,5564	2,5442	2,5323	2,5202	2,5083	2,4968
726	2,6217	2,6102	2,5987	2,5874	2,5759	2,5634	2,5512	2,5397	2,5272	2,5154	2,5038
728	2,6290	2,6172	2,6057	2,5945	2,5830	2,5708	2,5586	2,5468	2,5342	2,5224	2,5109
730	2,6361	2,6246	2,6130	2,6018	2,5903	2,5778	2,5659	2,5538	2,5416	2,5295	2,5179
732	2,6435	2,6319	2,6204	2,6092	2,5974	2,5852	2,5730	2,5608	2,5487	2,5365	2,5250
734	2,6509	2,6393	2,6278	2,6162	2,6047	2,5923	2,5800	2,5682	2,5557	2,5435	2,5320
736	2,6583	2,6464	2,6349	2,6236	2,6118	2,5993	2,5874	2,5752	2,5628	2,5506	2,5394
738	2,6656	2,6538	2,6422	2,6307	2,6191	2,6067	2,5944	2,5823	2,5698	2,5577	2,5468
740	2,6729	2,6611	2,6496	2,6380	2,6262	2,6137	2,6015	2,5894	2,5769	2,5650	2,5538
742	2,6804	2,6685	2,6566	2,6454	2,6335	2,6210	2,6089	2,5968	2,5842	2,5720	2,5605
744	2,6874	2,6755	2,6640	2,6525	2,6406	2,6281	2,6159	2,6038	2,5913	2,5791	2,5675
746	2,6948	2,6829	2,6714	2,6599	2,6480	2,6355	2,6230	2,6108	2,5983	2,5861	2,5746
748	2,7021	2,6903	2,6784	2,6669	2,6554	2,6425	2,6304	2,6182	2,6057	2,5932	2,5817
750	2,7095	2,6976	2,6858	2,6742	2,6624	2,6496	2,6374	2,6252	2,6128	2,6004	2,5888
752	2,7169	2,7047	2,6931	2,6816	2,6698	2,6569	2,6445	2,6323	2,6198	2,6076	2,5954
754	2,7242	2,7120	2,7003	2,6887	2,6768	2,6640	2,6519	2,6393	2,6268	2,6147	2,6028
756	2,7312	2,7194	2,7076	2,6960	2,6842	2,6714	2,6589	2,6468	2,6339	2,6218	2,6099
758	2,7387	2,7268	2,7149	2,7030	2,6912	2,6784	2,6659	2,6538	2,6409	2,6288	2,6169
760	2,7460	2,7338	2,7220	2,7104	2,6986	2,6858	2,6733	2,6608	2,6483	2,6358	2,6240
762	2,7528	2,7412	2,7294	2,7178	2,7056	2,6928	2,6803	2,6681	2,6554	2,6428	2,6310
764	2,7608	2,7485	2,7364	2,7249	2,7130	2,6999	2,6877	2,6752	2,6624	2,6498	2,6380
766	2,7680	2,7559	2,7438	2,7322	2,7200	2,7073	2,6948	2,6822	2,6694	2,6569	2,6450
768	2,7752	2,7630	2,7511	2,7393	2,7274	2,7143	2,7018	2,6893	2,6768	2,6644	2,6522
770	2,7825	2,7704	2,7585	2,7466	2,7344	2,7216	2,7092	2,6964	2,6839	2,6714	2,6592

tabelle.

und A. Schinner.

Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur von 10—30°.

$$\left[\text{Werte von } \frac{(b-w) \cdot 0{,}08995}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)} \cdot 32{,}035\right].$$

Temperatur von 10—12° abgelesen wurde, 1 mm, bei Abzug zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0°.

21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg	Barometer mm
2,3990	2,3869	2,3744	2,3619	2,3491	2,3372	2,3235	2,3100	2,2969	2,2831	700
2,4061	2,3940	2,3814	2,3689	2,3561	2,3443	2,3305	2,3170	2,3037	2,2898	702
2,4132	2,4010	2,3885	2,3760	2,3629	2,3510	2,3371	2,3238	2,3104	2,2966	704
2,4202	2,4080	2,3952	2,3830	2,3699	2,3581	2,3443	2,3308	2,3174	2,3036	706
2,4273	2,4148	2,4023	2,3898	2,3770	2,3648	2,3510	2,3379	2,3241	2,3104	708
2,4343	2,4218	2,4093	2,3968	2,3836	2,3719	2,3578	2,3446	2,3308	2,3170	710
2,4413	2,4289	2,4163	2,4039	2,3907	2,3789	2,3648	2,3514	2,3379	2,3238	712
2,4484	2,4359	2,4234	2,4109	2,3978	2,3856	2,3719	2,3584	2,3444	2,3308	714
2,4554	2,4430	2,4305	2,4176	2,4045	2,3927	2,3786	2,3651	2,3514	2,3376	716
2,4624	2,4500	2,4375	2,4247	2,4115	2,3994	2,3856	2,3722	2,3584	2,3446	718
2,4698	2,4570	2,4442	2,4318	2,4186	2,4064	2,3923	2,3789	2,3651	2,3514	720
2,4769	2,4641	2,4513	2,4388	2,4257	2,4136	2,3994	2,3859	2,3722	2,3581	722
2,4840	2,4712	2,4583	2,4455	2,4324	2,4202	2,4061	2,3930	2,3789	2,3651	724
2,4910	2,4779	2,4654	2,4525	2,4394	2,4273	2,4132	2,3997	2,3856	2,3719	726
2,4980	2,4849	2,4724	2,4595	2,4465	2,4343	2,4202	2,4064	2,3927	2,3786	728
2,5051	2,4920	2,4795	2,4666	2,4532	2,4410	2,4269	2,4135	2,3994	2,3853	730
2,5122	2,4990	2,4862	2,4737	2,4602	2,4481	2,4340	2,4202	2,4064	2,3923	732
2,5189	2,5060	2,4933	2,4804	2,4673	2,4548	2,4407	2.4269	2,4132	2,3990	734
2,5259	2,5131	2,5008	2,4875	2,4740	2.4618	2,4478	2,4340	2,4202	2,4061	736
2,5329	2,5202	2,5074	2,4945	2,4810	2,4689	2,4545	2,4407	2,4269	2,4128	738
2,5400	2,5272	2,5143	2,5013	2,4881	2,4757	2,4616	2,4478	2,4337	2,4196	740
2,5470	2,5342	2,5214	2,5083	2,4949	2,4827	2,4682	2,4545	2,4407	2,4263	742
2,5541	2,5413	2,5282	2,5154	2,5019	2,4894	2,4753	2,4616	2,4474	2,4333	744
2.5612	2,5484	2,5352	2,5224	2,5089	2,4964	2,4820	2,4683	2,4542	2,4400	746
2,5682	2,5551	2,5422	2,5295	2,5157	2,5035	2,4891	2,4753	2,4612	2,4468	748
2,5752	2,5621	2,5493	2,5362	2,5227	2,5102	2,4958	2,4820	2,4679	2,4539	750
2,5823	2,5692	2,5563	2,5432	2,5297	2,5173	2,5029	2,4891	2,4749	2,4606	752
2,5894	2,5762	2,5631	2,5502	2,5365	2,5243	2,5096	2,4958	2,4817	2,4673	754
2,5964	2,5833	2,5702	2,5573	2,5435	2,5310	2,5167	2,5029	2,4888	2,4743	756
2,6035	2,5903	2,5772	2,5640	2,5506	2,5381	2,5233	2,5096	2,4955	2,4810	758
2,6102	2,5971	2,5842	2,5711	2,5574	2,5451	2,5305	2,5164	2,5022	2,4878	760
2,6172	2,6044	2,5913	2,5782	2,5643	2,5519	2,5372	2,5234	2,5093	2,4949	762
2,6243	2,6114	2,5983	2,5852	2,5714	2,5589	2,5442	2,5304	2,5160	2,5016	764
2,6313	2,6185	2,6051	2,5920	2,5785	2,5656	2,5516	2,5372	2,5227	2,5083	766
2,6384	2,6256	2,6121	2,5990	2,5852	2,5727	2,5583	2,5439	2,5298	2,5153	768
2,6454	2,6323	2,6191	2,6060	2.5923	2,5798	2,5650	2.5509	2.5365	2,5220	770

Wird jetzt, nach dem Schliessen von b und nach Oeffnen von c der Apparat umgekehrt, so füllt sich der kleine Vorratsraum völlig mit der Flüssigkeit. Nun wird c geschlossen; nach dem Oeffnen von b wird der so abgemessene Teil der Flüssigkeit herausgedrückt. Beim Arbeiten mit der einfacheren Röhre ist zu beachten, dass man beim Ausgiessen durch den einen Hahn gleichzeitig den zweiten geöffnet halten muss, um Ueberdruck, der die Flüssigkeit gewaltsam herausschleudern würde, zu vermeiden!

Aufzubewahren ist die Flüssigkeit in zugeschmolzenen Glasröhren oder in den beschriebenen Kondensationsröhren im Keller.

III. Wässerige schweflige Säure.

Man leitet Schwefeldioxydgas in destilliertes Wasser. Die Lösung ist gesättigt, wenn die mit dem Daumen verschlossene Flasche beim Umschütteln einen Ueberdruck zeigt.

Tabelle der Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Wasser und in Alkohol.

Temperatur in C°	1 Vol. gesättigter Lösung enthält Volumina Gas		Temperatur in C°	1 Vol. gesättigter Lösung enthält Volumina Gas	
	Wasser	Alkohol		Wasser	Alkohol
0	68,861	216,40	21	34,986	93,42
1	67,003	307,70	22	33,910	90,69
2	65,169	199,29	23	32,847	88,24
3	63,360	191,16	24	31,800	86,08
4	61,576	183,32	25	30,766	84,20
5	59,816	175,36	26	29,748	—
6	58,080	168,48	27	28,744	—
7	56,369	161,49	28	27,754	—
8	54,683	154,78	29	26,788	—
9	53,021	148,36	30	25,819	—
10	51,383	142,22	31	24,873	—
11	49,770	136,36	32	23,942	—
12	48,182	130,79	33	23,025	—
13	46,618	125,50	34	22,122	—
14	45,079	120,50	35	21,234	—
15	43,564	115,78	36	20,361	—
16	42,073	111,34	37	19,502	—
17	40,608	107,19	38	18,658	—
18	39,165	103,32	39	17,827	—
19	37,749	99,74	40	17,013	—
20	36,206	96,44			

Volumgewicht der wässerigen Lösung von schwefliger Säure und Gehalt an SO_2 bei 15° (Scott):

Vol.-Gew.	% SO_2	Vol.-Gew.	% SO_2	Vol.-Gew.	% SO_2	Vol.-Gew.	% SO_2
1,0028	0,5	1,0168	3,0	1,0302	5,5	1,0426	8,0
1,0056	1,0	1,0194	3,5	1,0328	6,0	1,0450	8,5
1,0085	1,5	1,0221	4,0	1,0353	6,5	1,0474	9,0
1,0113	2,0	1,0248	4,5	1,0377	7,0	1,0497	9,5
1,0141	2,5	1,0275	5,0	1,0401	7,5	1,0520	10,0

In wässeriger Lösung oxydiert sich die schweflige Säure allmählich zu Schwefelsäure.

Schwefeltrioxyd, SO_3.

Schwefelsäureanhydrid.

Schwefeltrioxyd ist ein Produkt der Grosstechnik.

Eigenschaften: Schwefeltrioxyd tritt in zwei allotropen Modifikationen auf: als leicht bewegliche Flüssigkeit (Sdp. 46°), die in der Kälte zu Kristallen erstarrt, die bei 15° schmelzen, oder als asbestartige Masse, die beim Erwärmen, ohne vorher zu schmelzen, verdampft (beständigere Form). Mit Wasser reagiert das Anhydrid äusserst heftig, oft explosionsartig. Beim Arbeiten ist Vorsicht geboten! (Schutzbrille, Handschuhe).

Schwefelsäure, H_2SO_4.

Acidum sulfuricum.

Man unterscheidet folgende Handelssorten[1]):

1. Rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl, Acidum sulfuricum fumans, eine Schwefelsäure, welche Schwefelsäureanhydrid in Lösung enthält.

2. Trockenes oder festes Vitriolöl, Schwefelsäureanhydrid mit wenig Schwefelsäure.

3. Gewöhnliche oder englische Schwefelsäure, sog. Vitriolöl, Acidum sulfuricum crudum, mit ca. 92% Schwefelsäuregehalt.

4. Reine oder konzentrierte Schwefelsäure, spez. Gew. 1,836—1,840. Diese 94—98% H_2SO_4 enthaltende Säure führt im Arzneibuch den einfachen Namen Acidum sulfuricum.

Zur Entfärbung brauner bzw. schwarz gefärbter Säuren empfiehlt K. Rosenstand-Wöldike[2]) die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol). Durch Hinzufügen ganz geringer Mengen von 0,01

[1]) Kommentar z. deutschen Arzneibuch, 3. Ausgabe (1892) I, S. 154.

[2]) Chem. Ztg. 44 (1920) 255.

bis 0,03% (30%) zu einem Glasballon und nachheriges Umrühren gelingt es, die gefärbte Säure binnen weniger Sekunden in eine helle bis bernsteingelbe Säure überzuführen. Tiefschwarze Schwefelsäure braucht etwa 1% Wasserstoffsuperoxyd. Wendet man nur die zur Entfärbung nötige minimale Menge an, so kann man die entstehende Carosche Säure vernachlässigen; sonst empfiehlt es sich, dieselbe mittels schwefliger Säure zu entfärben.

Prüfung [1].

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen der käuflichen (besonders der rohen) Schwefelsäure sind: Stickoxyde, schweflige Säure, Arsen, Chlorwasserstoff, Eisen, Blei, Selen und organische Stoffe; letztere erzeugen gelbe oder braune Färbung.

Stickoxyde, schweflige Säure. Eine abgekühlte Mischung von 2 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Wasser mit 3 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, darf die Rotfärbung nicht sofort verschwinden lassen.

Arsen. Wird 1 ccm eines erkalteten Gemisches von 1 ccm Schwefelsäure und 2 ccm Wasser mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf die Mischung innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

Chlorwasserstoff. Eine Mischung von 2 ccm Schwefelsäure mit 30 ccm Wasser soll durch einige Tropfen Silbernitratlösung nicht getrübt werden.

Eisen. Verdünnte Schwefelsäure darf beim Zufügen weder von Ferrozyankaliumlösung noch von Ferrizyankaliumlösung rasch gebläut werden.

Blei. Konzentrierte Schwefelsäure wird mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Ist Blei vorhanden, so bildet sich ein weisser Niederschlag.

Selen. Werden 2 ccm Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, die ein Körnchen Natriumsulfit gelöst enthält, überschichtet, so darf weder eine rötliche Zone noch beim Erwärmen eine rotgefärbte Ausscheidung entstehen.

Bemerkungen. Da die konzentrierte Schwefelsäure sehr hygroskopisch ist und ausserdem aus der Luft Ammoniak anzieht, so bewahrt man sie in Glasgefässen mit gut eingeschliffenen Stopfen auf. Vor der Berührung mit organischen Stoffen ist die Säure zu bewahren, da sie durch diese dunkel gefärbt wird.

Auf der Haut erzeugt die konzentrierte Säure Brandwunden. Hat man solche Säure auf die Haut gegossen, so entfernt man sie vor dem Abwaschen der Stelle mit Wasser mit einem trockenen Lappen (Vermeidung der Hitzewirkung). Die gebrannte Stelle überstreicht man mit Kalklinement (Gemisch gleicher Teile Kalkwasser und Leinöl).

[1]) Kommentar z. deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I, 137.

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Vol.-Gew. bei 15°/4° (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60gräd. Säure	% 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,44	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0.166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26.68	34.19	42.69	0.260	0,319	0,409	0,511

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60gräd. Säure	% 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74 26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60gräd. Säure	% 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1.737

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60gräd. Säure	% 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	154	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107,51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	2,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	2,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	2,265	1,549	1,983	2,479

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60gräd. Säure	% 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,800	64,2	160	70,94	86,90	111,35	139,06	2,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	2,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,25	141,28	2,305	1,598	2,048	2,558
1 815	64,8	163	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587
1,820	65,0	164	73,51	90,95	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622

Der Gehalt an H_2SO_4 in höchst konzentrierter Säure ist von Lunge und Naef bestimmt worden. (Vol.-Gew. bei 15°.)

% H_2SO_4	Vol.-Gew.	Grade Baumé	% H_2SO_4	Vol.-Gew.	Grade Baumé
90	1,8185	65,1	95,97	1,8406	
90,20	1,8195		96	1,8406	66
91	1,8241	65,4	97	1,8410	
91,48	1,8271		97,70	1,8413	
92	1,8294	65,6	98	1,8412	
92,82	1,8334		98,39	1,8406	
93	1,8339	65,8	98,66	1,8409	
94	1,8372	65,9	99	1,8403	
94,84	1,8387		99,47	1,8395	
95	1,8390	66	100,0	1,8384	

Zur Korrektur des spezifischen Gewichtes bei verschiedenen Temperaturen sei folgende Tabelle (Richter) gegeben:

Spez. Gew. der Säure bei 0°	Abnahme des spez. Gew. bei einer Temperaturerhöhung von 10°
1,04	0,002
1,07	0,003
1,10	0,004
1,15	0,005
1,20	0,006
1,30	0,007
1,45	0,008
1,70	0,009
1,85	0,0096

Tabelle zur Bereitung von Schwefelsäure beliebiger Konzentration durch Mischen der Säure vom Vol.-Gew. 1,85 und Wasser (Anthon).

100 T. Wasser von 15—20° gemischt mit T. Schwefelsäure von 1,85 Vol.-Gew.	Geben Säure vom Vol.-Gew.	100 T. Wasser von 15—20° gemischt mit T. Schwefelsäure von 1,85 Vol.-Gew.	Geben Säure vom Vol.-Gew.	100 T. Wasser von 15—20° gemischt mit T. Schwefelsäure von 1,85 Vol.-Gew.	Geben Säure vom Vol.-Gew.
1	1,009	130	1,456	370	1,723
2	1,015	140	1,473	380	1,727
5	1,035	150	1,490	390	1,730
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	430	1,743
30	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,648	510	1,768
70	1,312	280	1,654	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	300	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	550	1,776
90	1,372	320	1,700	560	1,777
95	1,386	330	1,705	570	1,778
100	1,398	340	1,710	580	1,779
110	1,420	350	1,714	590	1,780
120	1,438	360	1,719	600	1,782

Die Gefrierpunkte von Schwefelsäure verschiedener Konzentration sind nach Lunge folgende:

Spez. Gew. bei 15°	Grade Baumé	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1,671	58,00	flüssig bei — 20°	—
1,691	59,00	" " "	—
1,712	60,05	" " "	—
1,727	60,75	— 7,5	— 7,5
1,732	61,00	— 8,5	— 8,5
1,749	61,80	— 0,2	+ 4,5
1,767	62,65	+ 1,6	+ 6,5
1,790	63,75	+ 4,9	+ 8,0
1,807	64,45	— 9,0	— 6,0
1,822	65,15	flüssig bei — 20°	—
1,842	66,00	" " "	—

Siedepunkte von Schwefelsäuren, nach Lunge[1]).

Spez. Gew.	Temperatur °C	Vol.-Gew. reduz. auf 15°	% H_2SO_4	Siedepunkt °C	Barometerstand reduziert auf 0°
1,8380	17	1,8400	95,3	297	718,8
1,8325	16,5	1,8334	92,8	280	723,9
1,8240	15,5	1,8245	90,4	264	720,6
1,8130	16	1,8140	88,7	257	726,0
1,7985	15,5	1,7990	86,6	241,5	720,1
1,7800	15	1,7800	84,3	228	720,5
1,7545	16	1,7554	81,8	218	726
1,7400	15	1,7400	80,6	209	720,6
1,7185	17	1,7203	78,9	203,5	725,9
1,7010	18	1,7037	77,5	197	725,2
1,6750	19	1,6786	75,3	185,5	725,2
1,6590	16	1,6599	73,9	180	725,2
1,6310	17	1,6328	71,5	173	725,2
1,6055	17	1,6072	69,5	169	730,1
1,5825	15	1,5825	67,2	160	728,8
1,5600	17	1,5617	65,4	158,5	730,1
1,5420	17	1,5437	64,3	151,5	730,1
1,4935	18	1,4960	59,4	143	730,1
1,4620	17	1,4635	56,4	133	730,1
1,4000	17	1,4015	50,3	124	730,1
1,3540	17	1,3554	45,3	118,5	730,1
1,3180	17	1,3194	41,5	115	730,1
1,2620	17	1,2633	34,7	110	732,9
1,2030	17	1,2042	27,6	107	732,9
1,1120	17	1,1128	15,8	103,5	732,9
1,0575	17	1,0580	8,5	101,5	735

Perschwefelsäure, $H_2S_2O_8$.

Ueberschwefelsäure, Peroxydschwefelsäure.

Eine reine, ziemlich konzentrierte Lösung von Perschwefelsäure lässt sich nach Elbs und Schönherr[2]) auf folgende Weise herstellen: Ein etwa 14 cm hoher, 7 cm weiter Standzylinder wird mit einem gut eingeschliffenen, dreifach durchbohrten Glasstopfen versehen, durch dessen Bohrungen zwei in Glasröhren eingeschmolzene Platinelektroden, sowie ein Gasableitungsrohr luftdicht eingesetzt sind. In den Zylinder passt eine Tonzelle so hinein, dass zwischen Tonzelle und Zylinder und ebenso zwischen Glasstopfen und Zelle nur ein schmaler Raum übrig bleibt. Die Kathode ragt in die Tonzelle und besteht aus einem grösseren, zylindrisch gebogenen Platinblech, während die

[1]) Ber. 11 (1878) 370.

[2]) Z. Elektrochem. 2 (1895) 245.

Anode, ein Platindraht von etwa 2,5 qcm Oberfläche, die Zelle in mittlerer Höhe ringförmig umschliesst. Die Tonzelle wird nahezu bis zum Rande mit 110 ccm Schwefelsäure, die 400 g Schwefelsäure im Liter enthält, gefüllt, der äussere Raum mit 70 ccm Schwefelsäure, die 500 g Schwefelsäure im Liter enthält. Die Anode wird vor dem Beginn der Elektrolyse frisch ausgeglüht. Den ganzen Apparat bettet man in einem grösseren Gefäss bis über den Deckel hinaus vollständig in zerkleinertes Eis ein und schickt über Nacht etwa 13 Stunden einen Strom von 3—2 Amp. hindurch.

Die Ausbeute beträgt bei Beginn der Elektrolyse 70%, nach 13 Stunden nur noch 3%. Die Anodenflüssigkeit beträgt noch 58 ccm und enthält neben 129 g Schwefelsäure 510 g Ueberschwefelsäure im Liter; die Ausbeute beträgt also 29,6%.

40 ccm der so gewonnenen Anodensäure werden bei 0° in einem gekühlten Porzellanmörser mit der berechneten Menge von gleichfalls auf 0° abgekühlten Bariumkarbonates verrieben und nach der Ausfällung der Schwefelsäure durch ein gehärtetes Filter gesogen. Das anfangs von Bariumsulfat schwach getrübte Filtrat enthält nach dem Absetzen in der klaren Lösung 519 g Perschwefelsäure im Liter und ist frei von Barium und Schwefelsäure.

Eigenschaften: Die so gewonnene Ueberschwefelsäure besitzt ein spez. Gew. von 1,30 bei 0°. Die reine wässerige Lösung ist bei niederer Temperatur ziemlich beständig, allmählich tritt jedoch unter Mitwirkung des Wassers Zersetzung ein, unter Bildung von Caroscher Säure[1]) und Schwefelsäure. In der Wärme tritt der Zerfall rasch ein, bei Anwendung konzentrierter Schwefelsäure in wenigen Minuten.

Sulfomonopersäure, H_2SO_5.

Carosche Säure.

Nach Baeyer und Villiger[2]) stellt man eine Phosphorsäure enthaltende, jedoch beständige Lösung von Sulfomonopersäure auf folgende Weise her: 10 g Kaliumpersulfat werden mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure verrieben und eine Stunde stehen gelassen. Obwohl nach dieser Zeit ein Teil der Ueberschwefelsäure noch nicht umgewandelt ist, lässt man die Einwirkung doch nicht länger dauern, weil das Persulfat bei der längeren Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure unter Sauerstoff- und Ozonentwicklung sich zersetzt. Die Mischung wird dann auf Eis gegossen und mit einer Lösung von Monobariumphosphat versetzt, die durch Zusatz von Phosphorsäure zu der be-

[1]) Ber. **34** (1901) 853.

[2]) Ber. **34** (1901) 855.

rechneten Menge heissen, konzentrierten Barytwassers bereitet wird. Die etwas Baryt enthaltende Flüssigkeit wird hierauf durch ein Tonfilter vom Bariumsulfat abgesaugt und solange im Vakuum mit einem Luftstrom behandelt, bis der Geruch nach Ozon und Chlorkalk vollständig verschwunden ist. Diese so erhaltene, etwa $1^1/_2$ Liter betragende Lösung von Caroscher Säure ist ausserordentlich beständig, da sie nach monatelangem Stehen nur Spuren von Bariumsulfat absetzt.

Eigenschaften: Die Sulfomonopersäure ist nur in wässeriger, schwefelsaurer und phosphorsaurer Lösung bekannt. Die wässerige Lösung hydrolysiert langsam unter Bildung von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd. Bei Gegenwart von 8% Schwefelsäure und ebenso in phosphorsaurer Lösung ist die Sulfomonopersäure ziemlich beständig. In saurer Lösung zeigt sie eine grössere, in neutraler und alkalischer eine geringere Beständigkeit als die Perschwefelsäure. Durch Bariumhydroxyd tritt direkt Zerfall ein.

Das Carosche Reagens.

Nach Baeyer und Villiger[1]) bereitet man das Carosche Reagens durch Versetzen von etwa 5proz. Wasserstoffperoxyd mit dem fünffachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure unter guter Kühlung.

Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2.

Schwefelchlorür.

Man schmilzt in einer tubulierten Retorte Schwefel, benetzt durch Umschwenken und Drehen die Wandungen des Gefässes mit dem Schwefel und lässt erkalten. Dann stellt man die Retorte senkrecht mit dem Hals in eine untergestellte Flasche und leitet einen Strom von Chlorgas, welcher in einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Flasche getrocknet wird, durch den Tubulus in die Retorte. Das gebildete Schwefelchlorür fliesst dann hinab in die Flasche. Das so dargestellte, noch Schwefel enthaltende Rohprodukt wird rektifiziert, bis es den konstanten Siedepunkt 138—139° besitzt.

Eigenschaften: Dunkelgelbes Oel, welches bei + 138° siedet, an der Luft stark raucht und erstickend widrig riecht. Spez. Gew. 1,71. Der Dampf reizt die Augen zum Tränen. Vermag Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 67% zu lösen. Das Oel zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff, Schwefel und schwefliger Säure.

[1]) Ber. **33** (1900) 124.

Schwefelmonobromid, S_2Br_2.

Schwefelbromür.

Nach folgender Methode von Ruff und Winterfeld[1]) wird die Verbindung sehr rein erhalten: Man bringt in ein trockenes Schiessrohr 24 g reinen, aus Schwefelkohlenstoff kristallisierten Schwefel; dann führt man in das Rohr ein Gläschen ein, welches 19 ccm reines Brom enthält. Nach dem Zuschmelzen wird das Rohr 2 Stunden im Wasserbadschiessofen erwärmt. Es entsteht eine granatrote Flüssigkeit. Durch Destillation in einem hohen Vakuum, wie es z. B. durch eine Oelvakuumpumpe nach Fischer und Harries[2]) erhalten werden kann, lässt es sich reinigen (Siedepunkt bei 0,22 mm 57—58°). Die Destillation muss in absolut trockenen Gefässen vorgenommen werden und das frisch dargestellte Bromür sofort in Glasröhren eingeschlossen werden, da es gegen die Feuchtigkeit der Luft äusserst empfindlich ist.

Eigenschaften: Rote, ölige, die Glaswandungen nicht benetzende schwere Flüssigkeit. Sdp. 57°. Wird von Wasser unter Schwefelabscheidung zersetzt.

Thionylchlorid, $SOCl_2$.

Schwefligsäurechlorid.

1. Man leitet trockenes Schwefeldioxyd über Phosphorpentachlorid, welches sich in einer mit Rückflusskühler verbundenen tubulierten Retorte befindet. Anfangs verflüssigt sich das Phosphorpentachlorid unter Wärmeentwicklung. Zum Schluss muss man die Retorte erwärmen und umschütteln. Der Versuch wird unterbrochen, sobald die letzten Anteile des Phosphorchlorids flüssig geworden sind. Dann trennt man das Thionylchlorid vom Phosphoroxychlorid durch fraktionierte Destillation (Siedepunkt des Thionylchlorids 79°, des Phosphoroxychlorids 107,5°). Zur Befreiung von schwefliger Säure wird dann noch längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, darauf noch einmal destilliert. Ausbeute 50%[3]).

2. Nach Michaelis[4]) verfährt man folgendermassen: In Schwefelmonochlorid (s. S. 93), das sich am besten in hohen, miteinander verbundenen Zylindern befindet, wird unter Abkühlung mit Eis und Kochsalz so lange Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme etwa der Hälfte des angewandten Chlorids entspricht, d. h. bis Schwefeldichlorid

---

[1]) Ber. **36** (1903) 2438.
[2]) Ber. **35** (1902) 2164.
[3]) Fehling, Handwörterbuch VI, 317.
[4]) Ann. **274** (1893) 185.

(SCl_2) entstanden ist. Man giesst dann den gesamten so erhaltenen, sehr kalten Chlorschwefel in einen grossen Kolben, der mit Rückflusskühler und Abzugrohr verbunden ist und destilliert aus einer Retorte 1 Mol. wasserfreie Schwefelsäure hinzu, indem man die entsprechende Menge der käuflichen rauchenden kristallisierten Schwefelsäure, welche gewöhnlich 40% Anhydrid enthält, erhitzt. Der Kolben wird hierbei nicht mit Kältemischung, sondern mit Wasser von 0° abgekühlt. Unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure und meistens zu Anfang unter Abscheidung eines festen Körpers ($S_2O_3Cl_4$?) geht die Reaktion vor sich. Der feste Körper ist gewöhnlich verschwunden, wenn alles Schwefelsäureanhydrid hinzu destilliert ist; sollte noch davon übrig geblieben sein, so erwärmt man zuletzt im Wasserbade, bis nur noch eine dünne Flüssigkeit vorhanden ist. Diese wird der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei zuerst noch sehr erhebliche Mengen absorbierter schwefliger Säure entweichen, so dass man für guten Abzug sorgen muss. Das Destillat enthält Thionylchlorid, etwas Schwefeldichlorid und etwas Pyrosulfurylchlorid, während die Hauptmenge des letzteren zurückbleibt. Zur Entfernung des Schwefeldichlorids wird die Destillation unter Zusatz von Schwefel, welcher das niedrig siedende Schwefeldichlorid in das hoch siedende Schwefelmonochlorid überführt, mehrmals wiederholt. Bei sorgfältigem Arbeiten liefert die Methode etwa 80% der theoretischen Ausbeute an reinem, höchstens eine Spur Chlorschwefel enthaltendem Thionylchlorid.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende, erstickend riechende Flüssigkeit, welche bei 79° siedet. Spez. Gew. 1,675. Zersetzt sich mit Wasser, noch rascher mit Alkalien, in schweflige Säure und Salzsäure.

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2.

Schwefelsäurechlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung benutzt man eine eigenartige katalytische Wirkung des Kampfers. Man verfährt nach der Methode von H. Schulze[1]) folgendermassen: Man bringt in einen mittelgrossen Kolben 10 g grob zerstossenen Kampfer und verschliesst den Kolben mittels eines Stopfens, durch welchen ein bis fast auf den Boden des Gefässes reichendes Gaszuleitungsrohr und ein Gasableitungsrohr geführt ist und kühlt mit Eiswasser. Durch das Gaszuleitungsrohr leitet man zunächst gasförmiges Schwefeldioxyd, das man vorher mit konzentrierter Schwefelsäure trocknet, auf den Kampfer, von welchem es rasch absorbiert wird. Der Kampfer verflüssigt sich dabei. Ist er ungefähr

[1]) J. prakt. Chem. (2) **24** (1881) 168.

mit Schwefeldioxyd gesättigt (1 Teil Kampfer absorbiert bei 725 mm Druck annähernd 0,88 Gewichtsteile Schwefeldioxyd), so unterbricht man die Zuführung dieses Gases und leitet nunmehr trockenes Chlorgas ein, welches von der Flüssigkeit unter Entfärbung prompt aufgenommen wird. Nach der Sättigung mit Chlor leitet man von neuem Schwefeldioxyd und dann wieder Chlor ein. Haben sich einmal etwa 30 g Sulfurylchlorid auf diese Weise gebildet, so kann man weiterhin ein Gemisch der beiden Gase zuführen, was ein am Gaszuleitungsrohr angebrachtes Gabelrohr ermöglicht. Die Vereinigung der beiden Gase erfolgt dann durch die katalytische Wirkung des Kampfers ganz glatt. Hat sich die gewünschte Menge Sulfurylchlorid gebildet, so destilliert man diese Verbindung auf dem Wasserbade aus dem Kolben (Sdp. 68 bis 70°). Das bei der ersten Destillation erhaltene Produkt ist noch kampferhaltig; durch Rektifikation kann es von der Beimengung befreit werden.

2. Sulfurylchlorid lässt sich auch leicht aus Chlorsulfonsäure darstellen. Man schmilzt nach der Methode von Behrend[1]) reine Chlorsulfonsäure (s. Seite 97) in Röhren ein und erhitzt dieselben einen Tag lang im Paraffinbade auf 200—210°. Der Röhreninhalt, der zu Anfang wasserhell oder durch die geringste Verunreinigung leicht bräunlich erscheint, zeigt nach dem Erkalten eine grüngelbe Färbung. Man trennt jetzt die Flüssigkeit durch Destillation in zwei Teile und destilliert die bis 110° übergegangene Fraktion nochmals aus dem Wasserbade ab. Es geht dann bei ca. 70° fast reines Sulfurylchlorid über. Um es aber von immer noch anhaftenden kleinen Mengen Chlorsulfonsäure und Schwefelsäureanhydrid zu befreien, giesst man alles aus dem Wasserbade Uebergegangene in einen mit Eisstückchen gefüllten Scheidetrichter. Das Eiswasser zersetzt die Chlorsulfonsäure und das Schwefelsäureanhydrid momentan, während Sulfurylchlorid kaum davon angegriffen wird und, nur etwas getrübt, als schwere Oelschicht zu Boden sinkt. Man trocknet nun im Exsikkator über Phosphorpentoxyd und destilliert dann noch einmal aus dem Wasserbade. Die ersten Tropfen sind gewöhnlich noch grün gefärbt, der ganze Rest aber geht konstant bei 70° als reines Sulfurylchlorid über.

Eigenschaften: Leichtflüssige, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende, äusserst stechend riechende Substanz. Zersetzt sich langsam mit Eiswasser, rascher mit warmem Wasser. Sdp. 69°, spez. Gew. 1,67 bei 20°.

[1]) J. prakt. Chem. (2) **15** (1877) 25.

Chlorsulfonsäure, $SO_2(OH)Cl$.

Sulfuryloxychlorid, Halbchlorid der Schwefelsäure, Monochlorschwefelsäure.

H. Beckurts und R. Otto[1]) haben folgende einfache Methode ausgearbeitet: Man bringt frisch geschmolzene Pyroschwefelsäure des Handels („rauchende Schwefelsäure" mit 38—42% Anhydridgehalt) in eine Retorte, welche mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist, und leitet solange trockenes Salzsäuregas ein, als solches von der Schwefelsäure aufgenommen wird. Dann destilliert man die entstandene Chlorsulfonsäure ab. Das in der Regel schwach gefärbte Destillat wird schliesslich durch einmalige Rektifikation, wobei fast die ganze Menge bei 149—151° übergeht, gereinigt. Man erhält fast die theoretische Ausbeute.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 155—156° und dem spez. Gew. 1,776 bei 18°. Reagiert äusserst lebhaft mit Wasser unter Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure.

Pyrosulfurylchlorid, $ClO_2S—O—SO_2Cl$.

Chlorid der Pyroschwefelsäure.

1. Man erwärmt nach Michaelis[2]) 16 Teile Schwefelsäureanhydrid mit 21 Teilen Phosphorpentachlorid, oder 8 Teile Chlorsulfonsäure mit 7 Teilen Phosphorpentachlorid in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben und trennt das Pyrosulfurylchlorid durch fraktionierte Destillation vom gebildeten Phosphoroxychlorid (Siedepunkt des Pyrosulfurylchlorids 145—150°, des Phosphoroxychlorids 107,5°).

2. Nach Prandtl und Borinski[3]) löst man das Schwefeltrioxyd (käufliches Mercksches Anhydrid) unter gelindem Erwärmen in überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff, erhitzt dann die braune Lösung solange, bis die Phosgenentwicklung nachlässt und destilliert dann fraktioniert unter sehr langsamer Steigerung der Temperatur. Zuerst entweicht das noch gelöste Phosgen, dann bei etwa 50° unverändertes Schwefelsäureanhydrid, bei etwa 75° destilliert der überschüssige Tetrachlorkohlenstoff ab. Bei weiterem Erhitzen steigt die Temperatur plötzlich über 100° und das bei 120—160° übergehende Destillat wird einer sehr langsamen fraktionierten Destillation unterworfen. Es zerfällt in zwei scharf getrennte Anteile: Der erste geht nach wiederholter Destillation unter 720 mm Druck scharf und kon-

[1]) Ber. **11** (1878) 205.

[2]) Jenaische Ztschr. f. Med. u. Naturw. **6** (1871) 235, 292; **7** (1872) 110; J. B. 1871, 247.

[3]) Anorg. Chem. **62** (1909) 24; s. auch Sanger und Ringel l. c. **76** (1912) 79.

stant bei 137° (korr.) über, der zweite bei 150,7—150,9 (korr.). Das rohe, bei 137—140° siedende Pyrosulfurylchlorid wird in einem Rundkolben stark gekühlt und unter stetem Umschütteln und Kühlen kleine Eisstückchen in die Flüssigkeiten gegeben. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Man gibt solange Eisstückchen zu, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachlässt und giesst nach einigem Stehen die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, die untere besteht aus Pyrosulfurylchlorid. Dieselbe wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Zuerst entweicht Chlorwasserstoff, bei 136—148° geht ein geringer Vorlauf über. Die Hauptmenge, das reine Pyrosulfurylchlorid destilliert unter 720 mm bei 150° über.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit, welche trübe wird, wenn man zu wenig Wasser hinzufügt. Es sinkt in Wasser wie ein Oel unter und bildet allmählich Chlorsulfonsäure, die ihrerseits wieder Schwefelsäure und Salzsäure als Endprodukt liefert. Es siedet bei 152,5—153° bei 766 mm; das spez. Gew. beträgt 1,844 bei 18°. Es ist für das reine Produkt charakteristisch, dass es sich beim Stehen an feuchter Luft milchig trübt und dass diese Trübung beim Erwärmen verschwindet, um beim darauffolgenden Abkühlen wieder zum Vorschein zu kommen. Die Trübung rührt von Schwefelsäuretröpfchen her, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Pyrosulfurylchlorid nicht löslich sind (Prandtl und Borinski).

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$.

Siehe unter Natriumthiosulfat.

Dithionsäure, $H_2S_2O_6$.

Unterschwefelsäure.

100 g möglichst fein gepulverter Braunstein werden in $^1/_2$ Liter Wasser suspendiert. In die entstandene Suspension leitet man einen Strom von Schwefeldioxydgas ein, wobei man das Gefäss von aussen mit Eiswasser kühlt. Wenn die Hauptmenge des Braunsteines sich gelöst hat, so erwärmt man den Inhalt des Kolbens in einer Porzellanschale und setzt solange heisses, in der Wärme gesättigtes Barytwasser zu, bis eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit kein Mangan mehr enthält, was durch Zusatz von Schwefelammonium konstatiert werden kann. Dann wird filtriert und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung des überschüssigen Bariumhydroxydes leitet man in das Filtrat solange Kohlensäure ein, bis die alkalische Reaktion der Flüssig-

keit eben verschwindet. Man filtriert neuerdings und dampft das Filtrat ein. Es kristallisiert dithionsaures Barium, $BaS_2O_6 + 2H_2O$, in farblosen, glänzenden Kristallen aus der Lösung.

Um eine Lösung von freier Dithionsäure zu erhalten, versetzt man eine wässerige Lösung des Bariumsalzes mit der genau äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure. Man erkennt den Punkt, an welchem die richtige Quantität Schwefelsäure zugefügt ist, daran, dass eine filtrierte Probe der Flüssigkeit weder mit Schwefelsäure noch mit Bariumchlorid einen Niederschlag gibt. Nach erfolgter Filtration konzentriere man die Lösung im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zum spez. Gew. 1,347 (bei weiterer Konzentrierung würde Zersetzung in Schwefelsäure und schweflige Säure eintreten)[1].

Eigenschaften: Die wässerige Lösung der Säure ist farb- und geruchlos. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt sie sich; beim Stehen an der Luft tritt langsame Oxydation zu Schwefelsäure ein.

Trithionsäure, $H_2S_3O_6$.

Geschwefelte Unterschwefelsäure.

Man stellt zunächst Kaliumtrithionat dar, was zweckmässig nach der Vorschrift von Hertlein[2]) geschieht.

Zu 200 ccm einer bei 30° völlig gesättigten Lösung von Kaliumthiosulfat lässt man 20 ccm einer konzentrierten wässerigen schwefligen Säure zufliessen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, verliert die Farbe aber beim Stehen wieder. Nach Ablauf einer Stunde wiederholt man den Zusatz und fährt in dieser Weise solange fort, bis die Gelbfärbung der Lösung bestehen bleibt. Nach einiger Zeit setzt sich am Boden des Gefässes ein grosser Kristallkuchen von Kaliumtrithionat ab, was durch Aufbewahren der Flasche an einem kühlen Orte begünstigt wird. Nach dieser Methode kann je nach der angewandten Menge Kaliumthiosulfates, nach der sich natürlich auch die Quantität der zuzusetzenden schwefligen Säure richtet, an einem Tage eine beliebig grosse Menge des Salzes in fast vollkommen reinem Zustande hergestellt werden. Die kleinen Verunreinigungen lassen sich durch zwei- bis dreimaliges Umkristallisieren aus lauwarmem Wasser leicht beseitigen.

Eine wässerige Lösung der Trithionsäure erhält man nach Langlois[3]), wenn man eine Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge wässeriger Ueberchlorsäure versetzt und vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat abfiltriert.

---

[1]) Welter und Gay Lussac, Ann. Chim. Phys. **10** (1819) 312.
[2]) Z. physik. Chem. **19** (1896) 292.
[3]) Compt. rend. **10** (1840) 461.

Eigenschaften: Die wässerige Lösung der Säure ist farb- und geruchlos, bei grosser Konzentration etwas sirupartig. Sie zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Ausscheidung von Schwefel, Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Schwefelsäure.

Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$.

Eine Lösung dieser Säure entsteht durch Umsetzen von Bleitetrathionat mit Schwefelsäure.

Bleitetrathionat erhält man nach Kessler[1]) folgendermassen: Man fällt aus einer warmen Lösung von 3 Teilen Bleiazetat mit 2 Teilen Natriumthiosulfat Bleithiosulfat aus, wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, setzt zu ihm 1 Teil Jod und lässt einige Tage stehen. Dann filtriert man das gebildete Bleijodid ab, fällt aus der Lösung das Blei durch Schwefelsäure, entfernt den Ueberschuss der letzteren durch Digerieren mit Bariumkarbonat und konzentriert die wässerige Lösung der Tetrathionsäure etwas durch Abdampfen im Wasserbade.

Eigenschaften: Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos. Verdünnt kann sie, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden; die konzentrierte Lösung zersetzt sich beim Kochen in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$.

Man stellt Kaliumpentathionat dar und zerlegt dies mittels Weinsäure.

Nach Hertlein[2]) werden 4 Liter der nach Debus dargestellten Wackenroderschen Flüssigkeit (s. unten) auf dem Wasserbade bis zum spez. Gew. 1,26 eingeengt. Dabei tritt teilweise Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel ein. Die Flüssigkeit der genannten Konzentration enthält dann etwa 35% Pentathionsäure (berechnet als Anhydrid S_5O_5). Man löst nun die äquivalente Menge Kaliumazetat in möglichst wenig Wasser, säuert die Lösung desselben mit etwas Essigsäure an und fügt sie unter gutem Umrühren der Lösung langsam zu. Es scheidet sich nur sehr wenig Schwefel ab. Die Flüssigkeit, der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt nach 24 Stunden einen Kristallkuchen ab, der im wesentlichen aus Tetra- und Pentathionat besteht. Die Scheidung der Kristalle dieser beiden Salze geschieht auf Grund ihres verschiedenen spezifischen Gewichtes. In einer Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,2 (dargestellt aus Bromoform und Xylol) sinkt das Tetrathionat zu Boden, während das Pentathionat obenauf schwimmt. Die

[1]) Pogg. **74** (1848) 249.
[2]) Z. physik. Chem. **19** (1896) 294.

Kristalle können dann leicht mit einem Sieb abgehoben werden. Zweckmässig verwendet man einen Standzylinder von 2 cm Durchmesser und 20 cm Höhe. Nach einer zwei- bis dreimaligen Fraktionierung ist das Salz fast rein. Um es kristallwasserfrei zu erhalten, fällt man es schliesslich noch aus wässeriger Lösung mittels Alkohol und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute: 20 g reines Pentathionat.

Nach der Methode von Debus[1]) werden nun 2,95 g des trockenen Kaliumsalzes in 20 g Wasser mit einer sehr konzentrierten Lösung von 2,458 g Weinsäure gemischt; nach zwei Tagen wird von dem gebildeten Weinstein abfiltriert.

Eigenschaften: Die wässerige Lösung der Säure ist farb- und geruchlos. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich haltbar, beim Kochen tritt Zersetzung ein.

Wackenrodersche Flüssigkeit.

Mit dem Namen „Wackenrodersche Flüssigkeit" wird eine Flüssigkeit bezeichnet, welche beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd entsteht. Sie enthält nach Debus[2]) 1. flüssigen Schwefel in Suspension; 2. kolloiden Schwefel; 3. Schwefelsäure; 4. kleine Mengen Trithionsäure; 5. Tetrathionsäure; 6. Pentathionsäure; 7. höher geschwefelte Polythionsäure (vielleicht Hexathionat).

Man leitet nach Debus[2]) durch 480 ccm einer beinahe gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser einige Grad über Null 2 bis 3 Stunden lang einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff. Nun lässt man die Flüssigkeit, welche noch viel unzersetzte schweflige Säure enthalten muss, in verschlossener Flasche im Dunkeln 24 bis 48 Stunden stehen. Die Operation wird dann in der gleichen Weise wiederholt, worauf man wieder 1 bis 2 Tage stehen lässt. In dieser Weise wird die Behandlung mit Schwefelwasserstoff bis zur völligen Zersetzung der schwefligen Säure fortgesetzt, wozu im ganzen ungefähr 10 bis 14 Tage nötig sind. Das Ende der Reaktion kann durch den Geruch nur bei Wahrnehmung besonderer Vorsichtsmassregeln erkannt werden. Leitet man nämlich den Schwefelwasserstoff, während die Flasche von Eiswasser umgeben ist, nur gerade solange ein, bis der Geruch der schwefligen Säure verschwunden ist, so nimmt die Flüssigkeit wieder einen intensiven Geruch nach schwefliger Säure an, wenn sie mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt. Die Behandlung mit Schwefelwasserstoff muss dann wiederholt werden, und ist erst beendet, wenn die Flüssigkeit nach 10- bis 12stündigem

[1]) Ann. **244** (1888) 147.

[2]) Ann. **244** (1888) 80; s. auch Z. physik. Chem. **19** (1896) 287.

Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr nach schwefliger Säure riecht.

Eigenschaften: Die Wackenrodersche Flüssigkeit bildet eine in dicken Schichten undurchsichtige, in dünnen rot durchscheinende Emulsion. Durch Erwärmen wird sie mehr durchscheinend, durch Abkühlen undurchsichtig.

Nitrosylschwefelsäure, $ON . OSO_3H$.

Nitrosulfonsäure, Bleikammerkristalle.

Die Verbindung lässt sich nach einer bewährten Vorschrift von R. Weber[1]) in folgender Weise leicht darstellen: Man leitet trockenes Schwefeldioxydgas in rauchende Salpetersäure, welche sich in einer weithalsigen, während des Einleitens sehr gut gekühlten Kochflasche befindet. Das Einleiten wird solange fortgesetzt, bis der Inhalt des Kolbens breiartig geworden, jedoch noch nicht die ganze Menge der Salpetersäure zersetzt ist. Die breiige Masse wird in dünner Schicht auf Tonteller gestrichen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet, was 2 bis 3 Tage in Anspruch nimmt.

Eigenschaften: Rein weisse, blätterig oder federartig oder körnig kristallisierte Masse. Schmilzt bei 73° unter Zersetzung. Färbt die Haut gelb.

Selen, Se.

I. Darstellung aus dem Selenschlamm der Bleikammern.

1. Die folgende Methode von Wöhler[2]) lässt sich auf alle Arten von Bleikammerschlamm anwenden: Man rührt den Schlamm mit einer Mischung von gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser zu einem dünnen Brei an, kocht dann unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumchlorat längere Zeit bis zum Verschwinden der rötlichen Farbe, verdünnt hierauf mit Wasser und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit $^1/_4$ seines Volumens konzentrierter Salzsäure oder der entsprechenden Menge Kochsalz (zur Reduktion der Selensäure zu seleniger Säure) und dampft auf $^1/_4$ des Volumens ein. Nach dem Erkalten wird von etwa auskristallisiertem Chlornatrium oder Kaliumsulfat abgegossen, die Flüssigkeit mit Schwefeldioxyd gesättigt und das abgeschiedene Selen abfiltriert. Um etwa noch gelöstes Selen auszuscheiden, wird das Filtrat neuerdings unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure gekocht und nach dem Erkalten wieder mit Schwefeldioxyd gesättigt.

[1]) J. prakt. Chem. 85 (1862) 424.

[2]) Prakt. Uebungen in d. chem. Anal., Göttingen 1853.

Das so erhaltene Selen wird durch Destillation von ev. vorhandenem Eisen, Blei und Kupfer befreit; zur Entfernung etwa vorhandenen Quecksilbers löst man das Selen in Königswasser, dampft zur Trockene, übersättigt mit Natriumkarbonatlösung, dampft wieder zur Trockene, glüht das gebildete Natriumselenat, kocht es mit Salzsäure (zur Reduktion) und fällt das Selen mit Schwefeldioxyd.

2. Bei Bleikammerschlamm, welcher wie derjenige aus Falhuner Schwefelerzen nur Selen, Schwefel, Arsen, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber enthält, lässt sich die folgende einfache Methode von Petterson[1]) anwenden: Man wäscht den Schlamm gut aus und digeriert ihn mit ziemlich konzentrierter wässeriger Zyankaliumlösung solange auf dem Wasserbade, bis die rote Farbe des Schlammes eben in reines Grau übergegangen ist. Dann verdünnt man mit siedendem Wasser, filtriert und zieht den Rückstand noch solange mit siedendem Wasser aus, bis eine Probe der Lösung beim Versetzen mit Salzsäure keine rötliche Opaleszenz mehr zeigt. Die filtrierten Auszüge werden nun vereinigt und unter einem gut wirkenden Abzug mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich dann das als selenozyanwasserstoffsaures Kalium vorhandene Selen in kirschroten Flocken ab, indem die frei gemachte Selenozyanwasserstoffsäure sich beinahe augenblicklich in Selen und Blausäure zerlegt. Der vorhandene Schwefel bleibt gebunden als Rhodanwasserstoff in der Lösung.

Das so dargestellte Selen enthält noch etwas Kupfer und Eisen, möglicherweise auch Spuren von Quecksilber. Die Reinigung hievon kann entweder nach der oben angegebenen Methode von Wöhler geschehen, oder nach folgender Vorschrift von Nilson[2]): Man löst das Selen in starker Salpetersäure und dampft die Lösung zur Trockene ein. Das so erhaltene Selendioxyd wird durch Sublimation in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas gereinigt. Das Rohr hat in der Mitte eine Verengung und enthält hier einen lockeren Asbestpfropfen. In die eine Abteilung wird Selenigsäureanhydrid gebracht und erwärmt; durch einen Luftstrom werden die Dämpfe in die andere Abteilung geführt und hier kondensiert. Eventuell noch vorhandene sehr geringe Mengen von Quecksilberselenit werden entfernt, indem man die wässerige Lösung des Anhydrids mit Natriumkarbonat neutralisiert, eindampft, und das Natriumselenit zur Verflüchtigung des Quecksilbers glüht. Den Rückstand löst man in Wasser, säuert die Lösung stark mit Salzsäure an und sättigt sie mit Schwefeldioxyd. Das dann ausfallende Selen ist rein.

[1]) Ber. 6 (1873) 1466 u. 1477.
[2]) Ber. 7 (1874) 1719.

II. Reinigung des technischen Selens.

Das gewöhnliche Selen des Handels enthält Schwefel und geringe Mengen Tellur. Es lässt sich bequem nach folgenden Methoden reinigen:

1. Man behandelt nach Hugot[1]) das Rohselen mit verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockene ein, sublimiert das gebildete Selendioxyd (s. oben unter I, 2), löst es wieder in Wasser, fällt die spurenweis gebildete Schwefelsäure mit Barytwasser, und schlägt in der filtrierten, mit Salzsäure versetzten Lösung das Selen durch Einleiten von Schwefeldioxyd als braunes Pulver nieder.

2. Man behandelt nach Divers und Shimose[2]) das Rohselen mit siedender konzentrierter Schwefelsäure, wobei es als Selendioxyd in Lösung geht. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefeldioxyd das Selen ausgefällt. Man filtriert das Selen ab, wäscht es sorgfältig mit Wasser und dann mit Alkohol, und trocknet es an der Luft. Es ist nach der beschriebenen Behandlung frei von Tellur und enthält nur noch Spuren von Schwefel.

III. Darstellung verschiedener Modifikationen.

1. Amorphes rotes Selen. Entsteht durch Reduktion der selenigen Säure mittels Schwefeldioxyd.

2. Amorphes glasiges Selen. Man schmilzt Selen irgendeiner Modifikation und lässt die Schmelze (nicht zu langsam) erstarren.

3. Kristallisiertes, monoklines Selen. Man kocht nach Muthmann[3]) einige Gramm rotes amorphes Selen 2 Stunden lang am Rückflusskühler mit 1 Liter Schwefelkohlenstoff. Die so erhaltene Lösung, die eine hellorangerote Farbe mit einem Stich ins Grünliche besitzt, wird in einem grossen, oben mit einer mehrfachen Schicht von Filtrierpapier zugebundenen Becherglas der langsamen Verdunstung überlassen. Es bilden sich grosse schöne Kristalle neben kleineren dunkleren Kriställchen.

4. Metallisches, graues Selen. Man lässt geschmolzenes Selen auf 180° erkalten und hält es einige Zeit bei dieser Temperatur; es wird die ganze Masse bald unter Temperaturerhöhung kristallinisch und körnig. — Oder man erhitzt amorphes Selen einige Stunden auf 150—200°.

5. Kolloides Selen. a) Wenn man Lösungen von schwefliger und von seleniger Säure genau in dem für die Reduktion notwendigen stöchiometrischen Verhältnis ($SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = Se + 2H_2SO_4$)

[1]) Ann. Chim. Phys. (7) **21** (1900) 34.
[2]) Chem. News **51** (1885) 199.
[3]) Z. Kryst. **17** (1900) 354.

mischt, so färbt sich die Flüssigkeit, wie Schulze[1]) gefunden, in raschem Wechsel gelb, rotgelb, gelbrot, und schliesslich blutrot, und es bildet sich, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt waren, bald ein dunkelroter Niederschlag, nach dessen Absetzen die Flüssigkeit wieder durchsichtig wird, aber tiefrot gefärbt bleibt. Der Niederschlag besteht aus wasserlöslichem Selen. Er löst sich bald nach seiner Darstellung auf Zusatz von Wasser vollkommen zu einer klaren, roten Flüssigkeit auf; beim Aufbewahren (auch unter Wasser) wird er unlöslich. Durch Dialysieren der Lösung erhält man die Flüssigkeit frei von jeder Beimischung.

b) Nach Gutbier[2]) lassen sich kolloide Selenlösungen von unbegrenzter Haltbarkeit folgendermassen erhalten: Man löst 1 g gereinigtes Selendioxyd in $^1/_2$ Liter lauwarmem, destillierten Wasser und fügt dazu tropfenweise eine Lösung von Hydrazinhydrat (1:2000). Gewöhnlich tritt sofort eine Gelbfärbung ein; bei höherem Erhitzen geht diese Farbe in Dunkelrot über. Man dialysiert dann die Flüssigkeit bis zur völligen Reinigung.

c) Nach J. Meyer[3]) löst man in einigen Kubikzentimetern Hydrazinhydrat (Kahlbaum) gepulvertes Selen bis zur Sättigung auf, was bei energischem Umschütteln sehr rasch unter Bildung dicker, syrupöser, dunkel gefärbter Lösungen erfolgt. Gibt man zu dieser Lösung einige Tropfen unter schnellem Umrühren in mehrere Liter Wasser, so erhält man eine intensiv rot gefärbte Lösung, die ausserordentlich stabil ist.

Eigenschaften: Das durch Reduktion der selenigen Säure erhaltene amorphe rote Selen bildet in trockenem Zustande ein äusserst feines Pulver, das beim Erwärmen klebrig wird und bei etwa 50° unter Dunkelfärbung in eine weiche Masse übergeht. Nach dem Erkalten ist die Substanz spröd und zerbrechlich.

Das glasige, amorphe Selen ist spröde, nicht hart, leicht zu ritzen und zu pulvern. Es besitzt metallglänzende Oberfläche und muscheligen Bruch. Beim Zerreiben liefert es ein dunkelrotes Pulver.

Das kristallisierte, monokline Selen existiert in zwei kristallographischen Modifikationen. Es bildet rote Blättchen, oder dunkelrot durchscheinende, kurze dicke Prismen.

Das aus glasigem Selen durch sehr langsames Erkalten erhaltene metallische Selen hat körnige, bleigraue Oberfläche und feinkörnigen matten Bruch. Beim Zerreiben liefert es ein graues Pulver.

---

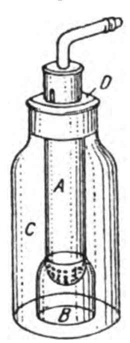
[1]) J. prakt. Chem. 32 (1885) 398.
[2]) Z. anorg. Chem. 32 (1902) 106.
[3]) Ber. 46 (1913) 3089

In Schwefelkohlenstoff ist die pulverige amorphe Form etwas löslich (1000 Teile lösen bei 46,6° 1 Teil Selen, bei 0° 0,16 Teile). Glasiges Selen wird nur spurenweise aufgenommen, ebenso das kristallisierte. Metallisches Selen ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Selenwasserstoff, H_2Se.

1. Selenwasserstoff lässt sich erhalten durch Einwirkung von Wasser auf Aluminiumselenid. Letztgenannte Verbindung wird nach P. Sachs[1]) folgendermassen hergestellt: Man vermengt feinpulvriges, gefälltes Selen (50 g) mit Aluminiumstaub (30 g), welch letzterer vorher durch Behandeln mit Alkohol und Aether entölt worden ist. Das Gemisch wird in einer kleinen Retorte aus schwer schmelzbarem Glas mit einem Bunsenbrenner erhitzt, wobei sich die Verbindung unter plötzlichem Erglühen und starker Wärmeentwicklung vollzieht. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Retorte und zerkleinert die Masse in der Reibschale zu etwa erbsengrossen Stückchen. Die Darstellung des Selenwasserstoffes geschieht nun in der Weise, dass man das Aluminiumselenid in ein Gasentwicklungskölbchen bringt, und aus einem Hahntrichter anfangs Wasser, später stark verdünnte Salzsäure zutropfen lässt.

Fig. 25.



Aus Zeitschrift f. chem. Apparatenkunde 1 (1907).

2. In einer der Darstellung des Schwefelwasserstoffes entsprechenden Weise entsteht Selenwasserstoff bei der Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf Seleneisen. Letzteres erhält man nach Divers und Shimidzu[2]), indem man Eisenfeilspäne mit etwas Selen in einem Graphittiegel im Windofen erhitzt und, wenn der Inhalt des Tiegels heiss geworden, noch mehr Selen hinzufügt. Die Reaktion (Bildung von FeSe) vollzieht sich unter lebhaften Verbrennungserscheinungen und Schmelzen des Produktes. Die Schmelze giesst man in eine Form und lässt sie erkalten. Die so entstehende feste Masse gleicht im Aussehen völlig dem Schwefeleisen.

Die Entwicklung des Selenwasserstoffes aus dem Seleneisen geschieht zweckmässig in einem von Burger und Neufeld[3]) konstruierten Apparat. Die Salzsäure befindet sich in dem Präparatenstandglas C (s. Fig. 25). In dem mit einer seitlichen Rille versehenen Stopfen D lässt sich das unten rund zugeschmolzene und mit feinen Löchern versehene Glasrohr A, welches das Seleneisen enthält und die Grösse eines Probierrohres hat, auf- und niederschieben, wodurch der

[1]) Dissertation, München 1913.

[2]) Ber. **18** (1885) 1214.

[3]) Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1** (1906) 777; C.-B. **1907**, I, 521.

Gasstrom reguliert und auch ganz unterbrochen werden kann. Damit die Gasblasen nicht durch C, sondern nur durch A entweichen können, ist etwa $1^1/_2$ cm über dem Bodenrand von A ein etwa 4 bis 5 cm langes, im Durchmesser etwa 2 cm weites Glasrohr B an A angeschmolzen. A trägt oben ein rechtwinkliges Gasableitungsrohr und kann durch einen Glas- oder Quetschhahn verschlossen werden.

Um den Gasstrom sehr fein regulieren zu können, dient der in den beiden anderen Figuren (Fig. 26 u. 27) dargestellte Hahn. Er besteht aus einem rechtwinkelig gebogenen, einseitig zugeschmolzenen Glasrohr und einem wenig porösen, exakt durchbohrten Korkstopfen, der fest auf A sitzt und in halber Länge eine nicht über 1 mm tiefe seitliche Rinne, sowie in der Mitte eine sauber ausgeführte radiale Bohrung von etwa 2 mm Weite besitzt. Genau in der Höhe, in der diese Bohrung auf das Glasrohr stösst, hat dieses zwischen zwei etwa 12 mm voneinander ent-

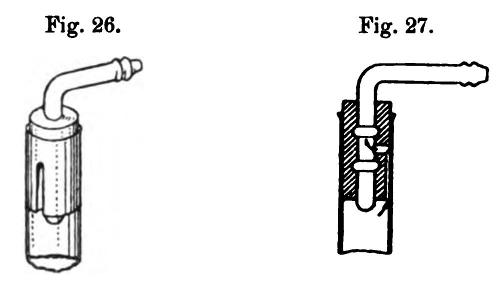


Fig. 26. Fig. 27.

Aus Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1 (1907).

fernten, durch Aufblasen erzeugten wulstigen Ringen, die nur zur Führung dienen, eine kleine Oeffnung. Durch Drehen des anfangs sehr fest sitzenden Glasrohres lässt sich der Gasstrom sehr genau regulieren.

Der Apparat hat den Vorzug, vom Selenwasserstoff nur die gerade gewünschte Menge darstellen zu lassen.

Eigenschaften: Farbloses, ekelerregend riechendes, giftiges Gas, welches heftige Kopfschmerzen und hartnäckigen Schnupfen verursacht. Zersetzt sich in Berührung mit Feuchtigkeit und Luft unter Selenabscheidung ziemlich rasch. 1 Liter Selenwasserstoff wiegt 3,6715 g (Bruglants u. Gutbier). Selenwasserstoff ist in Wasser reichlicher löslich als Schwefelwasserstoff. 1 Vol. Wasser löst nach de Forcrand und Fonzes-Diacon[1])

bei 4°	9,65°	13,2°	22,5°
3,77 Vol.	3,43 Vol.	3,31 Vol.	2,70 Vol. H_2Se.

Selenwasserstoffwasser besitzt schwachen Geruch und färbt die Haut dauerhaft rotbraun.

[1]) Compt. rend. **134** (1902) 171.

Selendioxyd, SeO_2.

Selenigsäureanhydrid.

Man löst nach Thomson[1]) Selen in konzentrierter Salpetersäure und dampft die gebildete Lösung zur Trockene ein. Zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure erhitzt man nun den Rückstand bis zur beginnenden Sublimation des Selendioxyds. Da die durch einfache Sublimation erhältliche Substanz nicht frei wäre von Selensäure, so löst man die Substanz in Wasser auf und fügt zur Lösung solange Barytwasser, bis eine filtrierte Probe mit einigen Tropfen Barytwasser keinen Niederschlag ($BaSeO_4$) mehr gibt. Die vom Bariumselenat abfiltrierte

Fig. 28.

Lösung wird dann zur Trockene eingedampft und der Rückstand sublimiert. Man erhält das Selendioxyd auf diese Weise völlig rein.

2. Nach J. Jannek und J. Meyer[2]) beruht die Darstellung auf Oxydation des Selens durch Sauerstoff bei Gegenwart von Stickstoffdioxyd, welches als Sauerstoffüberträger wirkt. Man gibt bei dieser Vorschrift in einen kleinen Kolben A von 30—40 ccm Inhalt 20 g pulverförmiges, mehr oder weniger reines Selen und leitet bei einer Temperatur von 200—215° in langsamem Strome getrockneten Sauerstoff durch die Kapillare darauf. Der Sauerstoff nimmt aus dem

[1]) Ber. **2** (1869) 598.

[2]) Ber. **46** (1913) 2876.

Kugelgefäss C etwas NO_2-Dampf mit und wird im Phosphorpentoxydröhrchen nochmals getrocknet. Wenn die Selenmasse nach etwa einer halben Stunde ein glitzerndes, graues Aussehen bekommen hat, steigert man die Temperatur des Luftbades auf 400°, wodurch das entstandene Selendioxyd in das obere Gefäss B, das mit dem unteren durch einen Schliff verbunden ist, hinaufsublimiert. Ist das Selen fast völlig verschwunden, so lässt man abkühlen und ersetzt das untere Gefäss durch ein neues, entfernt die NO_2-Dämpfe mittels Luftdurchsaugen und sublimiert nochmals um zur Entfernung der okkludierten Stickoxyde, was sich quantitativ bewerkstelligen lässt. Nach dem Abkühlen ersetzt man den Aufsatz F durch eine aufgeschliffene Glaskappe, die das stark hygroskopische Dioxyd vor Feuchtigkeit und Staub schützt. Das so erhaltene Präparat behält seine weisse Farbe beliebig lange Zeit unverändert bei.

Eigenschaften: Sublimiert zwischen 400—500° in weissen, glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Benzol. Beim Aufbewahren färbt es sich infolge Reduktion zu Selen rötlich, wenn der Staub der Luft nicht vollständig ferngehalten wird.

Selenige Säure, H_2SeO_3.

1. Man löst nach Weber[1]) Selendioxyd in dem fünften Teile seines Gewichtes heissen Wassers und lässt die Flüssigkeit erkalten. Die ausgeschiedene Kristallmasse wird abgepresst.

2. Nach Clausnitzer[2]) verfährt man folgendermassen: Man löst Selen in warmer Salpetersäure, verdampft zur Trockene und erhitzt den trockenen weissen Rückstand in einem Kolben mit kurzem weitem Hals in einem Bad von Eisenfeile solange, bis sich keine Wasserdämpfe mehr an einem kalten darüber gehaltenen Uhrglas kondensieren, und etwas Selendioxyd in den Hals sublimiert. Man löst nun den Rückstand in überschüssigem heissen Wasser und dampft rasch über freier Flamme (wenn sich Spuren Selen ausscheiden unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure) so lange ab, bis plötzlich das Entweichen von Wasserdämpfen aufhört und die Flüssigkeit Sirupkonsistenz hat. Bei langsamem Erkalten schiessen grosse Kristalle von seleniger Säure an, welche durch Abpressen zwischen Filtrierpapier leicht gereinigt werden können.

Eigenschaften: Grosse, der Länge nach gestreifte Kristalle, die im Exsikkator über Schwefelsäure verwittern, an feuchter Luft langsam zerfliessen. Sehr leicht löslich in kaltem, fast in jedem Verhältnis löslich in heissem Wasser. Selenige Säure wie ihre Salze sind starke Gifte.

[1]) Ann. Pogg. **118** (1863) 479.
[2]) Ann. **196** (1879) 271.

Selensäure, H_2SeO_4.

I. Wässerige Lösung.

1. Selensäure kann einfach dargestellt werden durch Oxydation von 10 g Selendioxyd in 100 ccm Wasser mit 6 g Kaliumbromat und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure. Nach dem Eintragen fällt man die Säure als Bariumselenat und zerlegt dann dasselbe mit der berechneten Menge Schwefelsäure.

2. Man schmilzt nach v. Hauer[1]) Selendioxyd mit Salpeter, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, löst in Wasser, kocht mit Salpetersäure zur Entfernung der salpetrigen Säure und versetzt mit einer Lösung von Kalziumnitrat. Das teils sogleich, teils nach weiterem Eindampfen niedergefallene Kalziumselenat reinigt man durch Lösen in möglichst wenig kaltem Wasser und Erhitzen der Lösung (das Kalziumselenat ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem). Durch Kochen mit einer hinreichenden Menge Kadmiumoxalat in Wasser führt man die Verbindung über in Kadmiumselenat, das löslich ist und vom entstandenen Kaliumoxalat und dem überschüssigen Kadmiumoxalat durch Filtrieren getrennt wird. Man leitet nun Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit, filtriert vom Kadmiumsulfid ab und befreit die wässerige Lösung der Selensäure vom Schwefelwasserstoff durch Erhitzen.

3. Nach Thomsen[2]) wird Selendioxyd in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt oder mit Silberkarbonat gesättigt. Das in Wasser fast ganz unlösliche Silberselenit wird mit Wasser und Brom geschüttelt, indem man zur wässerigen Suspension anfangs Brom, später aber Bromwasser hinzusetzt, bis die Lösung eine schwache orangegelbe Farbe behält, die von einem geringen Ueberschuss von Brom herrührt. Man filtriert ab, kocht das überschüssige Brom weg und dampft bis zur gewünschten Konzentration ein.

II. Wasserfreie Selensäure, H_2SeO_4.

Man konzentriert wässerige Selensäure nach Cameron und Macallan[3]) zunächst auf dem Wasserbade und destilliert dann im Vakuum, wobei man, ohne dass Zersetzung eintritt, die Temperatur bis auf 180° steigern kann. Ist diese Temperatur erreicht, so unterbricht man die Destillation; beim Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer festen Masse, welche fast vollkommen wasserfreies Selensäuremonohydrat darstellt.

---

[1]) Ber. Wien. Akad. **39** (1860) 299.

[2]) Ber. **2** (1869) 598.

[3]) Ber. **22** (1889) R. 477; **48** (1915) 1154.

Eigenschaften: Die reine Selensäure ist eine weisse Kristallmasse, welche bei 58° schmilzt. Sie ist sehr hygroskopisch und äusserst leicht in Wasser löslich. Sie besitzt sehr grosse Affinität zum Wasser wie die Schwefelsäure und ist wie letztere imstande, viele organische Verbindungen unter Kohlenstoffabscheidung zu zersetzen.

III. Selensäuremonohydrat, $H_2SeO_4 . H_2O$.

Konzentrierte Selensäure wird bis auf einen Gehalt von 88,96% verdünnt, welcher dem Monohydrat der Säure entspricht und dann gekühlt. Bei —32° erstarrt dieselbe zu einem Kristallbrei, welcher nach dem Umkristallisieren das Hydrat $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ darstellt.

Eigenschaften: Lange Nadeln vom Schmp. 25° und dem spez. Gew. 2,3557 bei 15°. Es siedet bei 205°.

Selentetrafluorid, SeF_4.

Selentetrafluorid stellt man nach Lebeau[1]) durch Einwirkung von Fluor auf Selen bei gewöhnlicher Temperatur dar. Das Selen befindet sich in einem Schiffchen, dieses in einer Kupferröhre, in die auf der einen Seite ein Strom von Fluor geleitet wird, während auf der anderen Seite unten eine Oeffnung zum Einsetzen einer Röhre angebracht ist, welche mit einem gekühlten Gefäss aus Platin verbunden ist, in welchem die Flüssigkeit aufgefangen wird.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei etwas über 100° siedet und bei —80° zu einer weissen Kristallmasse erstarrt. Glas wird energisch angegriffen. Durch Wasser erfolgt Zersetzung in selenige Säure und Fluorwasserstoff. Der Dampf des Selentetrafluorides färbt die Bunsenflamme intensiv blau.

Selenmonochlorid, Se_2Cl_2.

Selenchlorür.

Nach Ramsay[2]) werden zur Darstellung von Selenchlorür 11 Teile Selentetrachlorid mit 4 Teilen Selen im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 100° erhitzt. Dann destilliert man das Reaktionsprodukt. Die ersten Anteile gehen bei 124° über; allmählich steigt die Temperatur und erreicht gegen das Ende der Destillation ungefähr 180°. Das Destillat enthält noch Selentetrachlorid; es kann davon befreit werden durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff, in welchem letztere Verbindung unlöslich ist, während Selenchlorür sich darin leicht löst. Man dekantiert vom ausgeschiedenen Selentetrachlorid ab und entfernt aus der

[1]) Compt. rend. **144** (1907) 1042.

[2]) J. Chem. Soc. **45**, 62.

Flüssigkeit den Schwefelkohlenstoff durch Abdestillieren auf dem Wasserbade. Wenn die Flüssigkeit die Temperatur von 57° erreicht hat, ist fast aller Schwefelkohlenstoff übergegangen. Der Rückstand ist nahezu reines Selenchlorür.

Eigenschaften: Schwere rote Flüssigkeit, die auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig ist. Entwickelt bei 100° unter teilweiser Dissoziation einen orangefarbenen Dampf. Zersetzt sich mit Wasser langsam in Salzsäure, selenige Säure und Selen.

Selentetrachlorid, $SeCl_4$.

Selenchlorid.

Man verfährt zur Darstellung von Selenchlorid nach Clausnitzer[1]) so, dass man Selen mit Chlor behandelt. Zur Aufnahme des Selens dient eine etwa 160 cm lange Röhre, welche auf der einen Seite ein durch einen gut schliessenden Kork führendes Gaszuleitungsrohr, auf der andern Seite ein Chlorkalziumrohr trägt. 20 cm hinter dem Kork mit dem Zuleitungsrohr ist das Rohr verengt und in einem stumpfen Winkel abgebogen, so dass die ganze Röhre in ein kurzes und ein langes Stück geteilt ist. In das kurze Stück bringt man das Selen in Portionen von 20—30 g und lässt dann durch die Röhre einen Chlorstrom streichen. Anfangs erhitzt sich die Masse ziemlich stark unter völliger Absorption des Chlorgases, später wird von aussen erhitzt. Es bildet sich Selenchlorid, das in den längeren Teil der Röhre hinübersublimiert. Nach Beendigung des Versuches wird das Rohr an der verengten Stelle abgeschmolzen. Das Ablösen der dicken Krusten des Sublimates lässt sich leicht bewerkstelligen durch schwaches Klopfen an die Röhre nach Erwärmung mit der Flamme.

Eigenschaften: Weisse, feste Masse, welche sich beim Erhitzen unter weitgehender Dissoziation in gelbe Dämpfe verwandelt. Bildet mit Wasser unter Wärmeentwicklung eine wasserhelle Lösung von seleniger Säure und Salzsäure.

Selenmonobromid, Se_2Br_2.

Selenbromür.

1. Man übergiesst nach Schneider[2]) 15,9 Teile grobgepulvertes Selen mit der dreifachen Menge trockenen Schwefelkohlenstoffes und fügt vorsichtig in kleinen Portionen 16 Teile Brom hinzu, bis das Selen nahezu verschwunden ist. Dann entfernt man aus der dunkelbraunen Lösung den Schwefelkohlenstoff durch rasches Abdampfen.

[1]) Ann. **196** (1879) 269.

[2]) Pogg. **128, 327**; J. B. 1866, 130.

2. Man mischt nach einer anderen Vorschrift Schneiders[1]) 5 Teile Selentetrabromid möglichst innig mit 3 Teilen gepulvertem Selen und schüttelt die Mischung in einem Glasgefäss durcheinander. Es bildet sich dann bei gewöhnlicher Temperatur das flüssige Selenbromür.

Eigenschaften: Dunkelblutrote, in dickerer Schicht fast schwarze, schwere Flüssigkeit von dünner Oelkonsistenz. Zerfällt beim Erhitzen teilweise, indem zuerst Bromdampf entweicht, hierauf Selentetrabromid, welchem bei 225—230° unzersetztes Selenbromür und endlich Selen folgt. Zersetzt sich mit Wasser und an feuchter Luft unter Bildung von Bromwasserstoff, seleniger Säure und Selen. Färbt die Haut dauernd rotbraun.

Selentetrabromid, $SeBr_4$.

Selenbromid.

Man trägt nach Schneider[2]) 1 Teil gepulvertes Selen allmählich in 10—12 Teile Brom ein, presst den entstandenen Brei zwischen Filtrierpapier ab und vertreibt das noch anhaftende Brom durch einen trockenen Luftstrom.

Eigenschaften: Hellbraunes, kristallinisches Pulver, das widrig nach Chlorschwefel riecht und schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Bei längerem Erhitzen auf 70—80° erfolgt teilweise Zersetzung unter Auftreten von Bromdampf, während die Hauptmenge als durch Selenbromür verunreinigtes Selenbromid in schwarzen glänzenden Blättern sublimiert. Zersetzt sich mit Wasser zu seleniger Säure und Bromwasserstoff.

Selenstickstoff, $(SeN)_x$.

Nach der Vorschrift von Schröder[3]) werden 30 g Selentetrachlorid mit wenig Schwefelkohlenstoff, der zur völligen Reinigung über Kalomel und dann über Chlorkalzium destilliert worden ist, zu feinem Pulver zerrieben und in 1 Liter Schwefelkohlenstoff suspendiert. In diese Mischung wird aus konzentrierter Ammoniakflüssigkeit entwickeltes, mit Wasserstoff verdünntes Ammoniakgas, welches zum völligen Trocknen durch zwei Kalktürme und einen Aetzkaliturm geleitet wird, in langsamem, gleichmässigem Strom eingeleitet. Das Einleitungsgefäss, ein grosser Rundkolben, muss stets stark gekühlt sein und häufig umgeschüttelt werden. Das Einleitungsrohr soll ziemlich

[1]) Ann. Pogg. **128** (1866) 327.
[2]) Ann. Pogg. **129** (1866) 490.
[3]) Dissertation, München 1898.

weit sein und nur wenig unter das Niveau der Flüssigkeit eintauchen; dies vermeidet einerseits ein Verstopfen des Rohres, andererseits eine zu frühzeitige Abscheidung von Selen, das durch Einwirkung überschüssigen Ammoniaks auf den im Einleitungsrohr gebildeten Selenstickstoff entsteht. Die Farbe geht beim Einleiten eines mässigen Ammoniakstromes durch zartes Blassrot in ein schönes Koschenillerot über; dies ist jedoch auch nicht beständig, sondern die Flüssigkeit wird wieder farblos, während sich ein reichlicher brauner Niederschlag absetzt. Schliesslich wird auch der Niederschlag wieder heller, und die Operation muss unterbrochen werden, wenn alles Selenchlorid verschwunden ist und der Niederschlag eine orangerote Farbe angenommen hat. Man lässt absetzen, koliert rasch ab, wäscht mit wenig Schwefelkohlenstoff nach, presst den Rückstand, der aus Selenstickstoff und Chlorammonium besteht, aus und trocknet im kalten Luftstrom zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffes. Nun löst man mit Wasser das Chlorammonium weg, sammelt den Selenstickstoff auf einem Nutschenfilter, wäscht mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff (zur Entfernung etwa noch beigemengten Selens) gut aus und bewahrt ihn unter Benzol oder Schwefelkohlenstoff auf. Es ist nicht ratsam, den Selenstickstoff wegen seiner gefährlichen explosiven Eigenschaften trocken aufzubewahren.

Der Reaktionsverlauf bei obiger Darstellungsweise ist folgender:

$$3SeCl_4 + 16NH_3 = 3SeN + 12NH_4Cl + N.$$

Die nach dieser Gleichung eintretende Stickstoffentwicklung macht sich während des Farbenüberganges des Reaktionsproduktes von Braun in Orangerot bemerkbar.

Wird die Einwirkung des Ammoniaks zu lange fortgesetzt oder geschieht sie zu rasch, so wird die Ausbeute an Selenstickstoff sehr schlecht. Bei Anwendung der angegebenen Quantitäten soll der Versuch etwa drei Stunden dauern.

Eigenschaften: Amorphes rotes Pulver, welches nach mehrwöchentlichem Aufbewahren unter Benzol kristallinisch wird. Unlöslich in Wasser, ganz wenig löslich in Benzol, am meisten (aber auch nur wenig) in Schwefelkohlenstoff. Wird durch Erhitzen auf 200—230° oder (wenn das Präparat ganz trocken ist) durch leisen Druck zu heftiger Explosion veranlasst.

Tellur, Te.

I. Gewinnung aus Erzen.

1. Aus Tetradymit. Dieses Mineral enthält ungefähr 60% Wismut, 36% Tellur, 4% Schwefel, bisweilen auch Selen, Silber, Gold, Mangan, Eisen und Gangart. Es lässt sich nach einer Methode von Berzelius[1]) leicht auf Tellur verarbeiten. Das Erz wird zu Pulver gerieben und von beigemengter Gangart durch Schlämmen befreit. Dann wird es mit dem gleichen Gewicht Kaliumkarbonat und mit Oel zu einem steifen Teig angemacht, den man in einen mit ziemlich gut schliessendem Deckel versehenen Tiegel legt. Darin wird die Masse anfänglich ganz gelinde erhitzt. So lange das durch Zersetzung des Oeles entwickelte Gas zwischen dem Deckel herausbrennt, wird die Hitze nicht verstärkt, weil die Masse sonst leicht übersteigt. Nachdem das Gas zu brennen aufgehört hat, wird die Masse bis zur vollen Weissglut erhitzt; dann lässt man sie erkalten, jedoch mit aufliegendem Deckel, so dass die Luft nicht zutreten kann. Die erkaltete Masse wird zu Pulver gerieben, in ein trockenes Filter gelegt und darin mit ausgekochtem und in einem verschlossenen Gefäss erkalteten Wasser übergossen. Man hält durch automatisch eingerichteten Wasserzulauf das Filter beständig voll. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, als das Filtrat noch gefärbt ist.

Bei der Operation hat sich durch die reduzierende Wirkung der gebildeten Kohle Kaliumtellurid gebildet, welches sich beim obigen Prozess dann mit weinroter Farbe löst, während das Wismut mit Kohle gemischt auf dem Filter bleibt.

Man bläst in das Filtrat Luft ein, wodurch infolge von Oxydation das Tellur als feines graues Pulver aus der Lösung ausgeschieden wird. Die Reinigung des so erhaltenen Tellurs geschieht durch Destillation. Man schiebt nach Becker[2]) in eine 80 cm lange Verbrennungsröhre einen Asbestpfropfen so ein, dass er noch 20 cm vom Ende entfernt ist, füllt darauf das Tellur ein, setzt wieder einen Asbestpfropfen auf, verbindet das hintere Ende der Röhre mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat, der völlig trockenen Wasserstoff liefert, das vordere Ende aber mit einer abwärts gebogenen Röhre, und erhitzt, wenn die Luft völlig ausgetrieben ist, in einem Verbrennungsofen zum Glühen. Die Röhre muss vom hinteren Ende bis etwas über den zweiten Asbestpfropfen heftig glühen. Wenn der Wasserstoffstrom ununterbrochen hindurchgeht, verläuft die Sublimation leicht und schnell.

[1]) Berzelius, Lehrbuch II, S. 230.

[2]) Ann. **180** (1876) 257.

2. Aus Tellursilber. Nach Berzelius[1]) verfährt man am einfachsten so, dass man grob gepulvertes Tellursilber in einem Chlorstrom erhitzt. Dies geschieht am besten in einer Glasröhre, an welcher man dicht aneinander zwei Kugeln ausgeblasen hat, von denen die eine zur Aufnahme des Tellursilbers, die andere zur Aufnahme sich verflüchtigenden Tellurchlorides dient. Wenn das Chlorsilber klar und durchsichtig und ohne ungelösten Rückstand fliesst, ist die Operation beendet. Beim Erkalten erstarrt das Tellurchlorid. Man schneidet die Röhre zwischen beiden Kugeln ab, löst das Tellurchlorid in etwas verdünnter Salzsäure auf und fällt aus dieser Lösung das Tellur mittels Alkalisulfit. Durch Destillation im Wasserstoffstrom wird schliesslich das Produkt gereinigt (s. oben).

II. Darstellung ganz reinen Tellurs und Reinigen des Rohtellurs.

Das Tellur des Handels enthält fast stets eine ziemlich beträchtliche Menge von Verunreinigungen. Ebenso ist das nach den obigen Vorschriften und Destillation im Wasserstoffstrom dargestellte Tellur nicht vollkommen rein. Absolut reines Tellur erhält man nach Gutbier[2]) durch Reduktion von reinster Tellursäure:

1. Reinste Tellursäure (S. 119) wird in einem Platintiegel, den man zur Fernhaltung der reduzierenden Flammengase noch in einen grösseren Porzellantiegel stellt, durch langsame Steigerung der Temperatur zuerst in einem Trockenschrank entwässert — bei raschem Erhitzen schmilzt die gepulverte Säure in ihrem Kristallwasser, was bei weiterem Erhitzen Verluste durch Spritzen herbeiführt — und schliesslich durch Erhitzen über einem starken Bunsenbrenner in reines Tellurdioxyd übergeführt. Dieses letztere wird nun in kleine Porzellanschiffchen verteilt und in einer Verbrennungsröhre unter Erhitzen in einem lebhaften Strom reinen Wasserstoffgases reduziert. (Es empfiehlt sich, den Wasserstoff, den man aus reinem Zink und destillierter Schwefelsäure bereitet, auf jeden Fall vor dem Einleiten in die Röhre durch mehrere Waschflaschen, welche der Reihe nach Kalilauge, Kaliumpermanganat, Silbernitrat und konzentrierte Schwefelsäure enthalten, zu leiten, um ein möglichst reines Gas zu erhalten. Es ist rätlich, bei der Reduktion einen recht lebhaften Gasstrom anzuwenden und die Schiffchen im Rohre schief zu stellen, so dass hierdurch gleichzeitig ein Abfliessen des gebildeten Tellurs bewerkstelligt wird.)

Das so gebildete Tellur enthält noch Spuren von Dioxyd, welches von den metallischen Kugeln des Präparates eingeschlossen wird. Zur

[1]) Lehrbuch II, S. 231.

[2]) Z. anorg. Chem. **32** (1902) 41.

weiteren Reinigung wird es noch mehrmals im Wasserstoffstrom umdestilliert. Das so erhaltene Präparat entspricht in bezug auf Reinheit den höchsten Anforderungen.

2. Aus Rohtellur lässt sich ein reines Präparat nach folgender Vorschrift Staudenmaiers[1]) erhalten: Man oxydiert das Rohtellur mit Salpetersäure, entfernt den Ueberschuss derselben durch Abdampfen mit Salzsäure, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert und fällt aus der Lösung das Tellur mittels schwefliger Säure. Das gefällte Tellur wird abfiltriert und ausgewaschen, darauf in überschüssiger verdünnter Salpetersäure wieder gelöst; man fügt dann zur Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure etwas mehr als die berechnete Menge Chromsäure hinzu und dampft auf dem Wasserbade stark ein. Dabei scheidet sich die Tellursäure grobkristallinisch aus. Man wäscht sie mit etwas Salpetersäure ab, löst sie in möglichst wenig Wasser, fügt zur Reduktion der noch vorhandenen Chromsäure etwas Alkohol hinzu und fällt dann die Tellursäure durch Zusatz einer grösseren Menge Salpetersäure wieder aus. Durch zweimalige Wiederholung dieser Operation erhält man die Tellursäure rein als farbloses kristallinisches Pulver. Man trocknet sie im Wasserbade, führt sie durch Erhitzen in Tellurdioxyd über (s. oben) und reduziert dieses mit Schwefeldioxyd oder durch Erhitzen im Wasserstoffstrom.

Eigenschaften des Tellurs: Das durch Reduktion gefällte amorphe Tellur bildet ein schweres braunes Pulver. Durch Schmelzen und Erkaltenlassen wird es in kristallisiertes Tellur übergeführt. Das letztere ist zinnweiss, stark metallglänzend, sehr spröde und leicht zu pulvern. Es ist unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln und wird nur von Flüssigkeiten aufgenommen, welche mit dem Tellur chemische Reaktion eingehen.

III. Kolloides Tellur.

Man löst nach Gutbier[2]) 2—3 g reinste kristallisierte Tellursäure in 1 Liter reinsten destillierten Wassers und erwärmt diese Lösung auf dem Wasserbade auf 40—50°; höhere Temperatur während der Reduktion anzuwenden ist zwar nicht direkt schädlich, kann aber unter Umständen, wenn das Wasser und die Gefässe nicht ganz tadellos rein waren, zur Gelbbildung führen.

Die so vorbereitete Lösung wird nun mit einer stark verdünnten Hydrazinhydratlösung (1:2000) versetzt. Hierbei tritt schon nach Zu-

[1]) Z. anorg. Chem. **10** (1896) 189; s. auch A. Stähler und B. Tesch, Z. anorg. Chem. **98** (1916) 8.

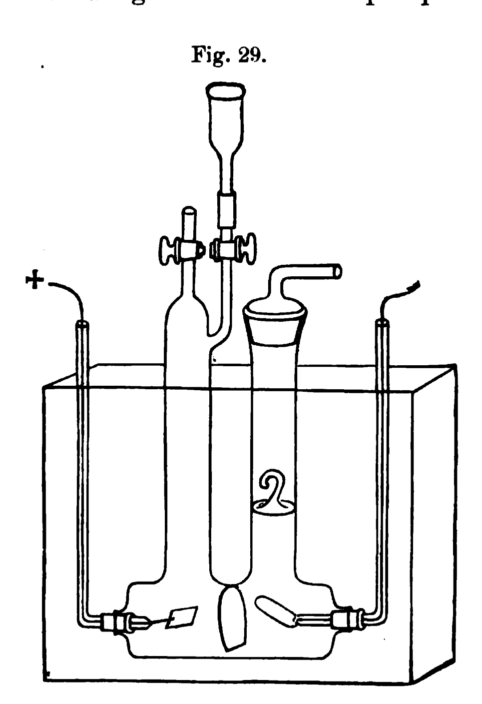
[2]) Z. anorg. Chem. **32** (1902) 51; **42** (1904) 177; s. auch Paal und Koch, Ber. **38** (1905) 536.

gabe der ersten Tropfen des Reduktionsmittels Färbung der Flüssigkeit und Hydrosolbildung ein. Man fügt noch tropfenweise so viel von der Hydrazinhydratlösung hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit sich nicht mehr verändert, und giesst dann das Hydrosol in einen bereits vorbereiteten Dialysator, in welchem man es bis zur völligen Reinigung belässt. Das ungereinigte Hydrosol kann nicht filtriert werden, da es sich hierbei zum grössten Teil in das Gel umsetzt.

Tellurwasserstoff, H_2Te.

1. Tellurwasserstoff lässt sich nach de Forcrand und Fonzes-Diacon[1]) durch Einwirkung von Säuren auf Aluminiumtellurid darstellen und zwar erhält man den regelmässigsten Gasstrom bei Anwendung von kalter Metaphosphorsäure. Aluminiumtellurid ist durch Zusammenschmelzen von Tellur und Aluminium zu erhalten. Die Vereinigung lässt sich durch ein Magnesiumband hervorrufen.

Fig. 29.



2. Durch Elektrolyse erhält man Tellurwasserstoff nach Ernyei[2]), indem man bei —15° bis —20° Schwefelsäure von 50 % mittels eines Stromes von 220 Volt elektrolysiert, wobei man eine Tellurkathode verwendet. Der hiezu verwendete Apparat besteht aus einer Glasröhre von 5 cm Durchmesser, mit den Polen an den zwei Enden, zwischen denen ein Diaphragma von Pergamentpapier eingeschaltet wird, dessen Oeffnung am unteren Teile allenfalls das Zerreissen infolge des Druckes und der Bewegung der Flüssigkeit verhindert. An dem oberen Teil der Röhre sind zwei weite Glasröhren angeschmolzen; die eine über dem positiven Pol hat am oberen Ende zwei, mit je einem Hahn versehene Leitungsröhren, welche zum Austreiben der Luft mittels Wasserstoffstrom, zum Einlassen der Schwefelsäure und zum Ableiten des unter der Elektrolyse entstandenen Sauerstoffes dienen; die andere, über dem

[1]) Compt. rend. **134** (1902) 1209.
[2]) Z. anorg. Chem. **25** (1900) 314.

negativen Pol, leitet und trocknet den Tellurwasserstoff. Durch Abkühlen mit Kohlensäure erstarrt derselbe zu nadelförmigen, zitronengelben Kristallen, welche bei — 54° zu einer grünlichgelben Flüssigkeit schmelzen. Wird derselbe mit Kalziumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet, so enthält er nur 5—6% freien Wasserstoff.

Eigenschaften: Farbloses giftiges Gas von unangenehmem Geruch. Sehr wenig beständig; zerfällt nach einiger Zeit von selbst, sogar im Dunkeln. In Berührung mit feuchter Luft zersetzt sich das Gas augenblicklich. Angezündet brennt es mit heller blauer Flamme. In Wasser ist es ziemlich löslich, die Lösung ist zersetzlich. Sdp. 0°, Schmp. ca. — 54°, Dichte des Gases 4,49.

Tellurwasserstoff ist sehr giftig und reizt die Bronchien.

Tellurdioxyd, TeO_2.

Tellurdioxyd wird erhalten durch Lösen von Tellur in verdünnter Salpetersäure, Eindampfen zur Trockene und schwaches Glühen. Oder durch Erhitzen von Tellursäure (s. unten).

Eigenschaften: Weisses Kristallpulver, das bei beginnender Glühhitze zu einer durchsichtigen, dunkelgelben, an der Luft unter schwachem Rauchen flüchtigen Flüssigkeit schmilzt. Sehr wenig löslich in Wasser.

Tellursäure, $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ ($= Te(OH)_6$).

1. Nach einer von Staudenmaier[1]) gegebenen Vorschrift wird Tellur mit verdünnter Salpetersäure und Chromsäure oxydiert. Näheres siehe unter „Reinigung des Rohtellurs" S. 116.

2. Nach Gutbier und Wagenknecht[2]) verfährt man folgendermassen: In eine 30proz. wässerige Lösung von reinstem Kaliumhydroxyd wird bei einer Temperatur von 60—70° pulverförmiges Tellurdioxyd eingetragen, worauf zu dem Gemisch eine 15proz. wässerige Lösung von reinem Hydroperoxyd hinzugefügt wird. Beim Aufkochen des Reaktionsgemisches findet eine lebhafte Gasentwicklung statt, während das Tellurdioxyd in Lösung geht.

Man verfährt am besten so, dass man abwechselnd Tellurdioxyd und Hydroperoxyd zugibt; löst sich das Tellurdioxyd auch nach Zugabe grösserer Mengen des Oxydationsmittels nicht auf, so fehlt es an Alkali, welches man dann in 30proz. Lösung von neuem zuzufügen hat.

Ist das Tellurdioxyd oder das angewandte Alkali nicht ganz rein, so färbt sich die Flüssigkeit grün bis schwarz oder es tritt sogar eine geringe Fällung ein.

[1]) Z. anorg. Chem. **10** (1895) 190.
[2]) Z. anorg. Chem. **40** (1904) 261.

Wenn die Gesamtmenge des angewandten Tellurdioxydes in Lösung gegangen ist, fügt man noch 10 ccm der 15proz. Hydroperoxydlösung hinzu und kocht die Flüssigkeit nochmals auf, um sie dann durch gehärtete Filter abzufiltrieren. Man lässt die klare Flüssigkeit, die ev. noch etwas eingeengt wird, erkalten und gibt zur Zersetzung der Telluratlösung vorsichtig konzentrierte Salpetersäure hinzu; ein kurz vor der Neutralisation entstehender käsiger weisser Niederschlag von Kaliumtellurat geht auf weiteren Zusatz von konzentrierter Salpetersäure, die in starkem Ueberschuss vorhanden sein muss, in Lösung; während des Erkaltens der Flüssigkeit scheidet sich dann die Tellursäure in schönen Kristallen ab. Diese werden abgesaugt, mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen, darauf in wenig heissem Wasser aufgelöst und mit konzentrierter Salpetersäure wieder ausgefällt. Nach dreimaligem derartigen Umkristallisieren wird die Kristallmasse durch Trocknen auf dem Wasserbade von der anhaftenden Salpetersäure befreit und schliesslich aus wenig Wasser noch einmal umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Kristallmasse, die bei 90° noch kein Wasser, bei 140° 2 Mol. Wasser verliert. Leicht löslich in kaltem und heissem Wasser. Die gesättigten wässerigen Lösungen der Tellursäure $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ haben nach Mylius[1]) folgende Zusammensetzung:

Temperatur:	10°	18°	30°	40°	60°	80°	100°	110°
% H_2TeO_4:	25,29	28,90	33,36	36,38	43,67	51,55	60,84	ca. 67

Tellurdichlorid, $TeCl_2$.

Tellurchlorür.

Man erhitzt nach Michaelis[2]) Tellur im Chlorstrom in einem Kölbchen bis zur völligen Ueberführung in Tetrachlorid (S. 121), fügt eine der angewandten gleichen Menge Tellur hinzu, erhitzt noch einige Zeit am Rückflusskühler und destilliert. Das Tellurdichlorid geht bei 324° ganz konstant über und wird am besten durch nochmalige Destillation unter Zusatz von etwas Tellur völlig gereinigt.

Eigenschaften: Das nach obiger Vorschrift dargestellte Tellurdichlorid ist ein schwarzer, nicht deutlich kristallinischer Körper, der bei 175° schmilzt und bei 324° unzersetzt siedet. An der Luft wird es sehr leicht feucht; mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von telluriger Säure und Tellur.

---

[1]) Ber. **34** (1901) 2211.

[2]) Ber. **20** (1887) 2491.

Tellurtetrachlorid, $TeCl_4$.

Tellurchlorid.

Tellurtetrachlorid entsteht durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Tellur. Nach Michaelis[1]) benützt man zur Darstellung ein Kölbchen, wie man es zur Destillation von Flüssigkeiten im indifferenten Gasstrom anwendet, nur mit der Abänderung, dass das seitliche Abzugsrohr für die Dämpfe sehr erweitert ist, um ein Verstopftwerden desselben durch das leicht erstarrende Chlorid zu vermeiden. Das seitliche Rohr passt in das vertikale Rohr eines zweiten ebensolchen Destillationskölbchens, so dass das Chlorid unmittelbar aus einem Kölbchen in ein anderes destilliert werden kann, was bei der hohen Zerfliesslichkeit des Chlorides an der Luft sehr zweckmässig ist. Das Tellur geht beim Hinzutritt des Chlors und gelindem Erwärmen zuerst in das Tellurdichlorid über, das geschmolzen dunkelbraun ist und einen dunkelroten Dampf gibt, dann unter sehr beträchtlicher Volumvergrösserung in das Tetrachlorid. Dieses wird im Chlorstrom (als gelber Dampf) in ein zweites Destillationskölbchen hinüberdestilliert. Durch eine zweite Destillation in mit Kohlendioxyd gefüllten Kölbchen, wobei es den konstanten Siedepunkt von 380° zeigt, wird es von etwas beigemischtem Oxychlorid befreit.

Eigenschaften: Farblose kristallinische Masse, die bei 214° schmilzt, bei 380° siedet. An trockener Luft beständig, zerfliesst es an feuchter zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die allmählich milchig wird und unter Verlust von Salzsäure zu einem Oxychlorid eintrocknet. In siedendem Wasser ohne Rückstand löslich; aus der Lösung scheiden sich bei langsamem Erkalten grössere Kristalle von Tellurdioxyd neben kleineren eines Oxychlorides aus.

Tellurtetrabromid, $TeBr_4$.

Tellurbromid.

Nach Brauner[2]) stellt man Tellurtetrabromid durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Tellur in folgender Weise dar: Man benützt eine Sublimationsröhre von bestem böhmischen Glas, welche an einem Ende zugeschmolzen, am andern mit einem konisch erweiterten Schliff versehen ist. In diesen Schliff passt ganz luftdicht einerseits ein Drechselscher Aufsatz, andererseits eine am anderen Ende etwas verengte Glasröhre von gleichem Kaliber.

Die Sublimationsröhre wird senkrecht in kaltes Wasser getaucht und mit dem Vielfachen der theoretisch nötigen Menge von Brom beschickt; nun wird feingepulvertes, über Phosphorpentoxyd getrocknetes

[1]) Ber. **20** (1887) 1781; s. a. Z. anorg. Chem. **98** (1916) 10.

[2]) Monatsh. **10** (1889) 432.

reines Tellur in kleinen Portionen eingetragen, und zwar solange, als noch energische Reaktion unter Zischen eintritt. Dabei wird die Röhre von Zeit zu Zeit geschüttelt. Zuletzt erhält man einen dünnen, von überschüssigem Brom dunkelorange gefärbten Brei. Um nun den grossen Ueberschuss von Brom zu verjagen, wird die Röhre in heisses Wasser getaucht und mittels des erwähnten, luftdicht eingeschliffenen Aufsatzes absolut trockene Kohlensäure durch das Rohr geleitet. Nach Verjagen des Broms hinterbleibt das Tellurtetrabromid als prachtvolle gelbe, lockere Masse. Die letzte Spur von Brom wird durch gelindes Erhitzen im Vakuum entfernt.

Das Produkt enthält gewöhnlich noch ein wenig freies Tellur; es löst sich in diesem Fall in Salzsäure oder Weinsäure unter Hinterlassung von etwas freiem Tellur.

Eigenschaften: Gelbe lockere Masse, welche sich unter gewöhnlichem Luftdruck weder schmelzen noch destillieren lässt, ohne sich zum Teil in Tellurdibromid und freies Brom zu zersetzen. Im Vakuum sublimiert es bei etwa 300° und bildet dann feuerrote kristallinische Krusten, welche beim Erkalten schön orangerot werden. Löslich in Salzsäure und in Weinsäure (1:1).

Tellurtetrajodid, TeJ_4.

Tellurjodid.

Man vermischt nach Gutbier und Flury[1]) eine sehr konzentrierte Lösung von Tellursäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 2,00. Es fällt dann augenblicklich das Tetrajodid als eisengrauer, schwerer Niederschlag aus.

Eigenschaften: Deutlich kristallinische, sehr spröde, metallglänzende Masse, die sich mit kaltem Wasser unter Bildung von Tellurdioxyd langsam, mit heissem rasch zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt die trockene Substanz unter Zersetzung und Entwicklung von Joddämpfen.

Stickstoff, N.

Stickgas, Nitrogenium, Azotum.

I. Aus der atmosphärischen Luft.

Einen für präparative Zwecke in den meisten Fällen genügend reinen Stickstoff erhält man, wenn man der atmosphärischen Luft den Sauerstoff und die Kohlensäure entzieht. Das so erhältliche Gas ist allerdings noch mit den sog. Edelgasen vermischt.

---

[1]) Z. anorg. Chem. 32 (1902) 108.

Die Sauerstoffabsorption lässt sich in einfacher Weise folgendermassen ausführen: Man füllt ein Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glas mit gekörntem Kupferoxyd (wie solches in der Elementaranalyse verwendet wird) und reduziert das letztere vollständig durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Ueber das so erhaltene metallische Kupfer lässt man aus einem mit Luft gefüllten Gasometer einen langsamen Luftstrom streichen, wobei man die Verbrennungsröhre zu ziemlich lebhafter Rotglut erhitzt. Das aus der Röhre austretende sauerstofffreie Gas wäscht man mit Kalilauge (1:1), darauf mit konzentrierter Schwefelsäure, und lässt es zur weiteren Trocknung noch durch einen mit Chlorkalzium gefüllten Trockenturm streichen.

An Stelle der Glasröhre bietet die Verwendung einer Quarzröhre den Vorteil der Zeitersparnis, da man letztere ohne Gefahr des Zerspringens viel rascher anheizen und erkalten lassen kann. Nachteilig ist aber andererseits, dass die Quarzröhren wegen ihrer Undurchsichtigkeit nicht erkennen lassen, wann ihre Füllung oxydiert ist und deshalb wieder mit Wasserstoff reduziert werden muss.

II. Auf chemischem Wege.

1. Man füllt einen ziemlich geräumigen Rundkolben zu etwa $^1/_3$ seines Volumens mit kalt gesättigter Chlorammoniumlösung und verschliesst ihn mit einem Stopfen, welcher ein Gasableitungsrohr und einen geräumigen Tropftrichter trägt. Der Kolben wird nun auf einem Gasofen erhitzt, worauf man aus dem Tropftrichter eine kalt konzentrierte Lösung von technischem Natriumnitrit[1]) zutropfen lässt. Die Stärke der Gasentwicklung lässt sich durch Variieren der Geschwindigkeit des Zutropfens letzterer Salzlösung gut regulieren. Man lässt den zunächst entwickelten Stickstoff, der noch mit der Luft aus dem Kolben gemischt ist, entweichen, und sammelt das Gas erst dann in einen Gasometer, wenn man annehmen kann, dass die Luft aus dem Gefässe völlig ausgetrieben ist.

Da der so erhaltene Stickstoff geringe Mengen von Stickoxyden und von Luft (letztere aus dem Wasser im Gasometer stammend) enthält, leitet man ihn noch über glühendes Kupfer, wie unter I. geschildert ist.

2. Man leitet gasförmiges Ammoniak bei Rotglut zuerst über glühendes Kupferoxyd, darauf über Kupfer. Das Gas reinigt man vom Wasser und Ammoniak, indem man dasselbe nacheinander durch verdünnte Schwefelsäure, durch festes Aetzkali und schliesslich durch

[1]) Ann. Chim. Phys. **26** (1849) 296; Ber. **10** (1877) 1387.

Stickstoff-

Berechnet von L. Vanino

Gewichte eines Kubikzentimeters

für den Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur

[Werte von $\frac{(b-k) \, . \, 1{,}2506}{760 \, (1 + 0{,}00367 \, . \, t)}$, wenn k = Spannkraft

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei

bei 13—19° 2 mm und bei 19—25°

Barometer mm	10° C mg	11° C mg	12° C mg	13° C mg	14° C mg	15° C mg	16° C mg	17° C mg
700	1,1013	1,0968	1,0923	1,0877	1,0832	1,0785	1,0738	1,0698
702	1,1045	1,1000	1,0954	1,0908	1,0863	1,0816	1,0769	1,0729
704	1,1076	1,1032	1,0986	1,0939	1,0894	1,0847	1,0800	1,0760
706	1,1108	1,1063	1,1017	1,0971	1,0926	1,0878	1,0831	1,0791
708	1,1140	1,1095	1,1049	1,1002	1,0957	1,0910	1,0862	1,0822
710	1,1172	1,1126	1,1080	1,1034	1,0988	1,0941	1,0893	1,0853
712	1,1203	1,1158	1,1112	1,1065	1,1020	1,0972	1,0924	1,0884
714	1,1235	1,1190	1,1143	1,1097	1,1051	1,1004	1,0956	1,0915
716	1,1267	1,1222	1,1175	1,1128	1,1082	1,1035	1,0987	1,0946
718	1,1299	1,1253	1,1206	1,1160	1,1114	1,1066	1,1018	1,0977
720	1,1329	1,1285	1,1238	1,1190	1,1145	1,1097	1,1049	1,1008
722	1,1362	1,1316	1,1270	1,1222	1,1176	1,1128	1,1080	1,1039
724	1,1394	1,1348	1,1301	1,1254	1,1207	1,1160	1,1111	1,1070
726	1,1426	1,1380	1,1333	1,1285	1,1239	1,1191	1,1142	1,1101
728	1,1458	1,1411	1,1364	1,1316	1,1270	1,1222	1,1173	1,1132
730	1,1490	1,1443	1,1396	1,1348	1,1301	1,1254	1,1204	1,1163
732	1,1521	1,1475	1,1427	1,1379	1,1333	1,1285	1,1235	1,1194
734	1,1553	1,1506	1,1459	1,1410	1,1365	1,1316	1,1267	1,1225
736	1,1584	1,1538	1,1490	1,1442	1,1396	1,1347	1,1298	1,1256
738	1,1616	1,1570	1,1522	1,1474	1,1427	1,1378	1,1329	1,1287
740	1,1648	1,1601	1,1553	1,1505	1,1458	1,1409	1,1360	1,1318
742	1,1680	1,1633	1,1585	1,1536	1,1489	1,1440	1,1391	1,1349
744	1,1711	1,1664	1,1616	1,1568	1,1521	1,1472	1,1422	1,1380
746	1,1743	1,1696	1,1648	1,1599	1,1552	1,1503	1,1453	1,1411
748	1,1775	1,1728	1,1680	1,1631	1,1583	1,1534	1,1484	1,1442
750	1,1807	1,1759	1,1711	1,1662	1,1615	1,1565	1,1515	1,1473
752	1,1838	1,1791	1,1743	1,1694	1,1646	1,1596	1,1546	1,1504
754	1,1870	1,1823	1,1774	1,1725	1,1677	1,1628	1,1577	1,1535
756	1,1902	1,1854	1,1806	1,1756	1,1708	1,1659	1,1608	1,1566
758	1,1934	1,1886	1,1837	1,1788	1,1739	1,1690	1,1640	1,1597
760	1,1966	1,1918	1,1869	1,1819	1,1771	1,1721	1,1670	1,1628
762	1,1997	1,1949	1,1900	1,1851	1,1802	1,1752	1,1701	1,1659
764	1,2029	1,1981	1,1932	1,1882	1,1834	1,1783	1,1733	1,1690
766	1,2060	1,2012	1,1963	1,1914	1,1865	1,1815	1,1764	1,1721
768	1 2092	1,2044	1,1994	1,1945	1,1896	1,1846	1,1795	1,1752
770	1,2125	1,2075	1,2026	1,1977	1,1927	1,1877	1,1826	1,1783

Das Gewicht p eines über Kalilauge (spez. Gew. 1,258) gemessenen Volumen V

auf 0° reduzierte Barometerstand, t die Temperatur, k die dieser Temperatur ent-
in Milligramm bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck darstellt. Der Berechnung



tabelle.

und A. Schinner.

Stickstoff in Milligramm

von 10—25°, wenn Stickstoff über Kalilauge aufgefangen wird.

der Kalilauge (nach U. Kreusler).]

einer Temperatur von 10—20° abgelesen wurde, 1 mm,
3 mm in Abzug zur Reduktion auf 0°.

18° C mg	19° C mg	20° C mg	21° C mg	22° C mg	23° C mg	24° C mg	25° C mg	Barometer mm
1,0644	1,0596	1,0552	1,0499	1,0449	1,0399	1,0351	1,0300	700
1,0675	1,0627	1,0582	1,0530	1,0480	1,0430	1,0382	1,0330	702
1,0706	1,0658	1,0613	1,0561	1,0511	1,0461	1,0412	1,0361	704
1,0737	1,0688	1,0644	1,0591	1,0541	1,0491	1,0442	1,0391	706
1,0767	1,0719	1,0674	1,0622	1,0572	1,0522	1,0472	1,0421	708
1,0798	1,0750	1,0705	1,0652	1,0602	1,0552	1,0502	1,0451	710
1,0829	1,0780	1,0736	1,0683	1,0633	1,0582	1,0532	1,0481	712
1,0860	1,0811	1,0767	1,0713	1,0663	1,0613	1,0563	1,0511	714
1,0891	1,0842	1,0797	1,0744	1,0693	1,0643	1,0593	1,0542	716
1,0922	1,0873	1,0828	1,0774	1,0724	1,0674	1,0623	1,0572	718
1,0953	1,0904	1,0858	1,0805	1,0754	1,0704	1,0653	1,0602	720
1,0983	1,0934	1,0889	1,0835	1,0785	1,0735	1,0684	1,0632	722
1,1014	1,0965	1,0920	1,0866	1,0815	1,0765	1,0714	1,0662	724
1,1045	1,0996	1,0951	1,0897	1,0846	1,0795	1,0744	1,0692	726
1,1076	1,1027	1,0981	1,0927	1,0876	1,0825	1,0774	1,0722	728
1,1107	1,1058	1,1012	1,0958	1,0907	1,0856	1,0805	1,0753	730
1,1138	1,1088	1,1042	1,0988	1,0937	1,0886	1,0835	1,0783	732
1,1169	1,1119	1,1073	1,1019	1,0967	1,0916	1,0865	1,0813	734
1,1200	1,1150	1,1104	1,1050	1,0998	1,0947	1,0895	1,0843	736
1,1230	1,1181	1,1134	1,1080	1,1028	1,0977	1,0926	1,0873	738
1,1261	1,1212	1,1165	1,1111	1,1059	1,1007	1,0956	1,0903	740
1,1292	1,1243	1,1195	1,1141	1,1089	1,1038	1,0986	1,0934	742
1,1323	1,1273	1,1226	1,1172	1,1120	1,1068	1,1016	1,0964	744
1,1354	1,1304	1,1257	1,1202	1,1150	1,1098	1,1047	1,0994	746
1,1385	1,1334	1,1288	1,1233	1,1181	1,1129	1,1077	1,1024	748
1,1416	1,1365	1,1318	1,1263	1,1211	1,1159	1,1107	1,1054	750
1,1447	1,1396	1,1349	1,1294	1,1242	1,1189	1,1137	1,1084	752
1,1478	1,1427	1,1380	1,1324	1,1272	1,1220	1,1168	1,1114	754
1,1508	1,1458	1,1410	1,1355	1,1303	1,1250	1,1198	1,1144	756
1,1539	1,1488	1,1441	1,1386	1,1333	1,1280	1,1228	1,1175	758
1,1570	1,1519	1,1471	1,1416	1,1363	1,1311	1,1259	1,1205	760
1,1601	1,1550	1,1502	1,1447	1,1394	1,1341	1,1289	1,1235	762
1,1632	1,1580	1,1533	1,1478	1,1424	1,1371	1,1319	1,1265	764
1,1663	1,1611	1,1564	1,1508	1,1455	1,1402	1,1349	1,1295	766
1,1694	1,1642	1,1594	1,1539	1,1485	1,1432	1,1380	1,1325	768
1,1725	1,1673	1,1625	1,1569	1,1516	1,1463	1,1410	1,1355	770

Stickstoff berechnet sich nach der Formel $p = \frac{(b-k) \cdot 1{,}2506}{760\ (1 + 0{,}00367 \cdot t)} \cdot V$, wenn b der
sprechende Spannkraft der Kalilauge und 1,2506 das Gewicht von 1 ccm Stickstoff
sind die neuen Atomgewichte zugrunde gelegt.

zwei Waschvorrichtungen mit konzentrierter Schwefelsäure leitet. Die letzte Waschflasche kann man auch zur vollkommenen Trocknung mit Phosphorpentoxyd beschicken.

Herstellung reinen Stickstoffes für Laboratoriumszwecke.
Um vollkommen sauerstoffreien Luftstickstoff zu erhalten, führt man[1]) Luft und überschüssigen Wasserstoff getrennt durch einen Stopfen in eine Platinasbest enthaltende Drahtnetzhülle ein und schiebt diese alsdann in ein eisernes Rohr ein, in welchem aller Sauerstoff ohne äussere Erwärmung in Wasser übergeführt wird. Der noch überschüssige Wasserstoff wird alsdann in der gleichen eisernen Röhre durch erhitztes Kupferoxyd wiederum vollkommen zu Wasser verbrannt. Das austretende, nur Stickstoff und Wasserdampf enthaltende Gas wird durch einen Kühler geleitet, getrocknet und stellt alsdann sofort gebrauchsfähigen reinen Stickstoff dar.

Eigenschaften: Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, welches sich nur schwer zur Flüssigkeit verdichten lässt. Wenig löslich in Wasser (1 Vol. Wasser absorbiert bei 12,6° nach Bunsen 0,0152 Vol. Stickstoff), etwas reichlicher löslich in Alkohol. — Aus Gasgemischen lässt sich Stickstoff durch Ueberleiten über erhitztes Magnesium oder ein Gemisch von Magnesiumoxyd und metallischem Kalzium absorbieren. 1 Liter wiegt 1,2507 g, Sdp. —195,77°, Schmp. —210,5°.

Ammoniak, NH_3.

I. Gasförmiges Ammoniak.

1. Beim Erwärmen des käuflichen konzentrierten wässerigen Ammoniaks erhält man einen gleichmässigen Strom von Ammoniak, den man mit Aetzkali, gebranntem Kalk oder Natronkalk (nicht mit Chlorkalzium!) trocknen kann.

2. Man rührt eine Mischung von 1 Teil Chlorammonium und 2 Teilen trockenem, gelöschtem Kalk mit Wasser zu einem dünnen Brei an und treibt das frei werdende Ammoniak durch Erwärmen aus. Das Trocknen geschieht wie oben angegeben.

Eigenschaften: Farbloses, sehr stechendes und die Schleimhäute reizendes, charakteristisch riechendes Gas. Sdp. —33,5°. Unreines Ammoniak des Handels riecht infolge des Gehaltes an organischen Basen viel unangenehmer als reines Ammoniak. 1 Liter Ammoniak wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,7719 g.

In sehr vielen Flüssigkeiten ist Ammoniakgas reichlich löslich. (Ueber die Löslichkeit in Wasser s. unten.)

[1]) R. Knietsch, Berichte V. internat. Kongress f. angew. Chem. I (1904) 674.

Löslichkeit in verschiedenen Alkoholen: Methylalkohol löst Ammoniak reichlicher als Wasser. Nach Delépine[1]) nimmt er bei 0° etwa 40 Gewichtsprozente Ammoniak auf. Die Lösung in Aethylalkohol führt den Namen Spiritus Szondii.

Tabelle der Löslichkeit von Ammoniak in Aethylalkohol (nach Delépine[2]), welche für jede der Temperaturen 0°, 10°, 20°, 30° das Gewicht des gelösten NH_3 pro Liter der bei 760 mm Druck gesättigten Lösungen, die Dichte D der letzteren und den Löslichkeitskoeffizient L enthält:

Temp.		Prozentgehalt des Alkohols						
		100	96	90	80	70	60	50
0°	NH_3-Gw.	130,5	146	173	206,5	—	246	304,5
	D	0,782	0,783	0,800	0,808	—	0,830	0,835
	L	209,5	245	302,5	390	—	504,5	677,7
10°	NH_3-Gw.	108,5	120	137,5	167	—	198,25	227
	D	0,787	0,803	0,794	0,800	—	0,831	0,850
	L							
20°	NH_3-Gw.	75	97,5	102	119,75	137,5	152,5	182,7
	D	0,791	0,788	0,795	0,821	0,829	0,842	0,869
	L	106,6	147,8	158,3	190,5	223	260,8	338,2
30°	NH_3-Gw.	51,5	74	77	81,75	100,3	129,5	152
	D	0,798	0,791	0,796	0,826	—	0,846	0,883
	L	97	106,7	114	121,6	—	211,6	252

Tabellen der Absorptionskoeffizienten von Ammoniak in verschiedenen Alkoholen (t = Temperatur, p = Druck, a = Absorptionskoeffizient) nach Pagliani und Emo[3]):

Aethylalkohol			Propylalkohol			Isobutylalkohol		
t	p	a	t	p	a	t	p	a
23,00°	455,22 mm	66,3	21,74°	464,83 mm	53,4	20,20°	479,00 mm	54,3
21,32	433,78	68,5	19,60	456,59	56,6	20,18	523,11	59,1
21,61	511,05	75,4	19,80	484,36	59,2	20,49	585,21	64,3
21,70	568,27	81,5	19,90	525,54	62,7	20,42	659,89	70,5
22,10	467,35	70,6	20,90	588,08	67,5	20,62	725,30	75,4
23,19	629,17	76,6	21,36	722,88	78,3	21,19	538,90	51,9
24,60	634,36	84,4	20,62	416,97	50,9	21,00	587,99	55,7
23,10	630,39	87,3	20,43	453,82	55,3	21,21	639,33	60,6
20,40	457,00	70,9	20,62	498,77	59,6	21,25	733,86	67,1
22,75	474,89	68,7	20,96	576,00	66,4			
22,70	525,49	75,2	21,20	706,00	76,8			
22,98	623,65	85,3						
23,16	613,23	91,4						

[1]) J. Pharm. Chim. (5) **25** (1892) 496.
[2]) J. B. **1892**, 196.
[3]) Wied. Ann. Beibl. **8**, 18; Atti R. Accad. di Torino **18**, 67.

Ammoniak-

Berechnet von L. Vanino

Gewichte eines Kubikzentimeters Ammoniak in mg für einen

1 ccm NH_3 bei 0° und 760 mm $0{,}08995 \cdot \frac{17{,}034}{2}$ mg

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer 13—19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm, 4 mm ab 25° in

Barometer mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg
700	0,6717	0,6687	0,6658	0,6629	0,6599	0,6568	0,6536	0,6505	0,6474	0,6442	0,6413
702	0,6737	0,6707	0,6677	0,6648	0,6618	0,6586	0,6555	0,6524	0,6493	0,6461	0,6431
704	0,6755	0,6726	0,6696	0,6667	0,6637	0,6605	0,6574	0,6543	0,6511	0,6480	0,6450
706	0,6776	0,6745	0,6715	0,6687	0,6657	0,6624	0,6593	0,6562	0,6530	0,6499	0,6469
708	0,6795	0,6765	0,6735	0,6705	0,6676	0,6643	0,6612	0,6581	0,6549	0,6518	0,6488
710	0,6814	0,6784	0,6754	0,6745	0,6695	0,6663	0,6631	0,6600	0,6568	0,6537	0,6507
712	0,6834	0,6803	0,6773	0,6725	0,6714	0,6681	0,6649	0,6619	0,6587	0,6556	0,6526
714	0,6853	0,6823	0,6793	0,6763	0,6734	0,6701	0,6668	0,6638	0,6606	0,6574	0,6544
716	0,6873	0,6842	0,6812	0,6783	0,6752	0,6720	0,6687	0,6657	0,6625	0,6593	0,6563
718	0,6892	0,6862	0,6831	0,6802	0,6772	0,6739	0,6706	0,6676	0,6643	0,6612	0,6582
720	0,6912	0,6881	0,6851	0,6821	0,6791	0,6758	0,6727	0,6695	0,6663	0,6631	0,6601
722	0,6931	0,6900	0,6870	0,6841	0,6810	0,6777	0,6746	0,6714	0,6681	0,6650	0,6619
724	0,6951	0,6920	0,6889	0,6859	0,6829	0,6796	0,6764	0,6733	0,6700	0,6669	0,6638
726	0,6970	0,6939	0,6909	0,6879	0,6848	0,6815	0,6783	0,6752	0,6719	0,6687	0,6657
728	0,6990	0,6958	0,6928	0,6898	0,6867	0,6835	0,6802	0,6771	0,6738	0,6706	0,6676
730	0,7008	0,6978	0,6947	0,6917	0,6887	0,6853	0,6822	0,6790	0,6757	0,6725	0,6694
732	0,7028	0,6997	0,6967	0,6937	0,6905	0,6873	0,6841	0,6808	0,6776	0,6744	0,6713
734	0,7048	0,7017	0,6986	0,6956	0,6925	0,6892	0,6860	0,6828	0,6795	0,6763	0,6732
736	0,7067	0,7036	0,7005	0,6975	0,6944	0,6911	0,6879	0,6847	0,6814	0,6781	0,6751
738	0,7087	0,7055	0,7025	0,6994	0,6963	0,6930	0,6898	0,6866	0,6832	0,6800	0,6771
740	0,7106	0,7075	0,7044	0,7014	0,6982	0,6949	0,6917	0,6884	0,6851	0,6820	0,6789
742	0,7125	0,7095	0,7063	0,7033	0,7002	0,6969	0,6936	0,6904	0,6871	0,6838	0,6808
744	0,7145	0,7113	0,7083	0,7052	0,7021	0,6987	0,6955	0,6923	0,6889	0,6857	0,6826
746	0,7164	0,7133	0,7102	0,7072	0,6040	0,7007	0,6974	0,6941	0,6908	0,6876	0,6845
748	0,7184	0,7152	0,7121	0,7090	0,7060	0,7026	0,6993	0,6961	0,6928	0,6895	0,6864
750	0,7204	0,7172	0,7140	0,7110	0,7078	0,7044	0,7012	0,6979	0,6946	0,6913	0,6883
752	0,7223	0,7191	0,7160	0,7129	0,7098	0,7064	0,7031	0,6998	0,6965	0,6933	0,6900
754	0,7243	0,7210	0,7179	0,7148	0,7117	0,7083	0,7050	0,7017	0,6984	0,6952	0,6920
756	0,7261	0,7230	0,7198	0,7168	0,7136	0,7102	0,7069	0,7037	0,7003	0,6970	0,6939
758	0,7281	0,7249	0,7218	0,7187	0,7155	0,7121	0,7088	0,7055	0,7021	0,6989	0,6958
760	0,7301	0,7268	0,7237	0,7206	0,7175	0,7140	0,7107	0,7074	0,7041	0,7008	0,6976
762	0,7320	0,7288	0,7256	0,7226	0,7193	0,7159	0,7126	0,7094	0,7060	0,7026	0,6995
764	0,7340	0,7307	0,7275	0,7245	0,7213	0,7178	0,7146	0,7113	0,7078	0,7045	0,7012
766	0,7359	0,7327	0,7295	0,7264	0,7232	0,7198	0,7164	0,7131	0,7097	0,7064	0,7032
768	0,7378	0,7346	0,7314	0,7283	0,7251	0,7216	0,7183	0,7150	0,7116	0,7084	0,7051
770	0,7398	0,7366	0,7334	0,7302	0,7270	0,7236	0,7203	0,7169	0,7136	0,7102	0,7070

tabelle

und A. Schinner.

Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur von 10—30°.

$$\left[\text{Werte von } \frac{(b-w)\ 0{,}08995}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)} \cdot 8{,}517\right].$$

Temperatur von 10—12° abgelesen wurde 1 mm, bei
Abzug zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0°.

21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg	Barometer mm
0,6378	0,6346	0,6313	0,6279	0,6245	0,6214	0,6177	0,6141	0,6107	0,6070	700
0,6397	0,6365	0,6331	0,6298	0,6264	0,6233	0,6196	0,6160	0,6125	0,6088	702
0,6416	0,6384	0,6350	0,6317	0,6282	0,6251	0,6214	0,6178	0,6143	0,6106	704
0,6434	0,6402	0,6368	0,6336	0,6301	0,6269	0,6233	0,6197	0,6161	0,6125	706
0,6453	0,6420	0,6387	0,6354	0,6320	0,6287	0,6251	0,6216	0,6179	0,6143	708
0,6472	0,6439	0,6405	0,6372	0,6338	0,6306	0,6269	0,6234	0,6197	0,6160	710
0,6491	0,6457	0,6424	0,6391	0,6356	0,6325	0,6287	0,6252	0,6216	0,6178	712
0,6509	0,6476	0,6443	0,6410	0,6375	0,6343	0,6306	0,6270	0,6234	0,6197	714
0,6528	0,6495	0,6462	0,6428	0,6393	0,6361	0,6324	0,6288	0,6252	0,6215	716
0,6547	0,6514	0,6481	0,6446	0,6412	0,6379	0,6343	0,6307	0,6270	0,6234	718
0,6566	0,6533	0,6498	0,6465	0,6430	0,6398	0,6360	0,6325	0,6288	0,6252	720
0,6585	0,6551	0,6517	0,6484	0,6449	0,6417	0,6379	0,6343	0,6307	0,6269	722
0,6604	0,6570	0,6536	0,6502	0,6467	0,6435	0,6397	0,6362	0,6325	0,6288	724
0,6623	0,6588	0,6555	0,6521	0,6486	0,6453	0,6416	0,6380	0,6343	0,6306	726
0,6641	0,6607	0,6573	0,6539	0,6504	0,6472	0,6434	0,6398	0,6361	0,6324	728
0,6660	0,6625	0,6592	0,6558	0,6522	0,6490	0,6452	0,6417	0,6379	0,6342	730
0,6679	0,6644	0,6610	0,6577	0,6541	0,6509	0,6471	0,6435	0,6398	0,6360	732
0,6697	0,6663	0,6629	0,6597	0,6560	0,6527	0,6489	0,6453	0,6416	0,6378	734
0,6716	0,6681	0,6647	0,6613	0,6578	0,6545	0,6508	0,6471	0,6434	0,6397	736
0,6734	0,6700	0,6666	0,6632	0,6596	0,6564	0,6526	0,6489	0,6452	0,6415	738
0,6753	0,6719	0,6685	0,6650	0,6615	0,6582	0,6544	0,6508	0,6470	0,6433	740
0,6772	0,6738	0,6704	0,6669	0,6633	0,6601	0,6562	0,6526	0,6489	0,6451	742
0,6791	0,6757	0,6722	0,6687	0,6652	0,6619	0,6581	0,6544	0,6507	0,6469	744
0,6809	0,6775	0,6740	0,6706	0,6670	0,6637	0,6599	0,6562	0,6525	0,6487	746
0,6828	0,6793	0,6759	0,6725	0,6688	0,6656	0,6618	0,6581	0,6544	0,6505	748
0,6847	0,6812	0,6778	0,6743	0,6707	0,6674	0,6636	0,6599	0,6562	0,6524	750
0,6865	0,6831	0,6796	0,6762	0,6726	0,6693	0,6654	0,6617	0,6580	0,6542	752
0,6884	0,6849	0,6814	0,6779	0,6744	0,6711	0,6672	0,6636	0,6598	0,6560	754
0,6903	0,6868	0,6833	0,6799	0,6762	0,6729	0,6691	0,6654	0,6617	0,6579	756
0,6922	0,6887	0,6851	0,6817	0,6781	0,6748	0,6709	0,6672	0,6635	0,6596	758
0,6940	0,6905	0,6871	0,6836	0,6799	0,6767	0,6728	0,6690	0,6653	0,6614	760
0,6958	0,6924	0,6899	0,6854	0,6818	0,6785	0,6746	0,6709	0,6671	0,6633	762
0,6977	0,6943	0,6908	0,6873	0,6836	0,6803	0,6764	0,6727	0,6689	0,6651	764
0,6996	0,6962	0,6926	0,6891	0,6855	0,6821	0,6783	0,6746	0,6707	0,6669	766
0,7014	0,6980	0,6945	0,6910	0,6873	0,6840	0,6802	0,6763	0,6726	0,6687	768
0,7033	0,6998	0,6963	0,6929	0,6892	0,6859	0,6820	0,6782	0,6744	0,6705	770

II. Wässeriges Ammoniak.

Salmiakgeist, Aetzammoniak, Liquor ammonii caustici, Alkali volatile.

Wässeriges Ammoniak wird erhalten durch Einleiten von Ammoniak in destilliertes Wasser. Wegen der grossen Löslichkeit des Gases muss man, um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Entwicklungskolben zu verhüten, dafür sorgen, dass der Gasstrom nicht zu langsam oder gar unterbrochen wird.

Eigenschaften: Klare, farblose Flüssigkeit, die stark nach Ammoniak riecht.

Es absorbiert 1 g Wasser bei 0° G Gramm Ammoniak, wenn der Partialdruck des trockenen Gases P Metern Quecksilber entspricht:

Nach Roscoe und Dittmar[1]):

P.	G.	P.	G.	P.	G.	P.	G.
0,00	0,000	0,3	0,515	0,9	0,968	1,5	1,526
0,05	0,175	0,4	0,607	1,0	1,037	1,6	1,645
0,10	0,275	0,5	0,690	1,1	1,117	1,7	1,770
0,15	0,351	0,6	0,768	1,2	1,208	1,8	1,906
0,20	0,411	0,7	0,840	1,3	1,310	1,9	2,046
0,25	0,465	0,8	0,906	1,4	1,415	2,0	2,195

Desgleichen zwischen 0 und 100° nach Sims[2]):

P.	G. bei 0°	20°	40°	P.	G. bei 0°	20°	40°	100°
0,0	0,199	0,119	—	0,7	0,850	0,492	0,320	0,068
0,1	0,280	0,158	0,064	0,8	0,937	0,535	0,349	0,078
0,2	0,421	0,232	0,120	0,9	1,029	0,574	0,378	0,088
0,3	0,519	0,296	0,168	1,0	1,126	0,613	0,404	0,096
0,4	0,606	0,353	0,211	1,1	1,230	0,651	0,425	0,106
0,5	0,692	0,403	0,251	1,2	1,336	0,685	0,445	0,115
0,6	0,770	0,447	0,287	1,3	1,442	0,722	0,463	0,125
				1,4	1,549	0,761	0,479	0,135
				1,5	1,656	0,801	0,493	—
				1,6	1,758	0,842	0,511	—
				1,7	1,861	0,881	0,530	—
				1,8	1,966	0,919	0,547	—
				1,9	2,070	0,955	0,565	—
				2,0	—	0,992	0,579	—

Baeyer und Villiger[3]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass in vielen Lehrbüchern die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser um das Zehnfache zu hoch angegeben ist.

[1]) Ann. **112** (1859) 349.
[2]) Ann. **118** (1861) 345.
[3]) Ber. **36** (1903) 2774.

Spezifisches Gewicht und Gehalt von wässerigem Ammoniak bei 15° (Lunge und Wiernick)[1]).

Spez. G. bei 15°	% NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. G. für ± 1°	Spez. G. bei 15°	% NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. G. für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,0	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,8	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Zum Gebrauch dieser Tabelle muss man die mit einem genauen Thermometer gefundenen Temperaturen durch die in der letzten Spalte stehenden Korrektionsziffern, welche die zu addierende oder abzuziehende Zahl direkt angeben, auf 15° bringen. Doch darf die Beobachtungstemperatur nicht erheblich über oder unter 15° sein, weil sonst die Ausdehnungskoeffizienten andere sind.

Beispiel: Hat man bei 13° das spez. Gew. 0,900, so muss man für 15° dasselbe um 2 · 0,00057, also um 0,001 niedriger, d. h. also als 0,899 ansetzen, wodurch der Ammoniakgehalt sich um $^1/_3$ % höher berechnet.

[1]) Z. angew. Chem. 1899, 181.

Reinigung des technischen Ammoniaks von organischen Beimengungen.

Das wässerige käufliche Ammoniak kann folgende organische Stoffe als Verunreinigungen enthalten: Ammoniumrhodanid, Pyridin und Pyridinbasen, Pyrrol usw. Sie lassen sich nach Schering[1]) durch Destillation mit 1 bis 2% Kaliumpermanganat grossenteils entfernen.

Noch sicherer ist die Reinigungsweise von Stas[2]): Man führt das Ammoniak zuerst in Chlorammonium über und kocht die gesättigte neutrale Lösung des letzteren unter Zusatz von $^1/_{10}$ ihres Volumens konzentrierter Salpetersäure, bis keine Chlorentwicklung mehr stattfindet. Die beim Erkalten abgeschiedenen Kristalle saugt man ab, löst sie wieder und behandelt sie in der gleichen Weise noch einmal mit einer geringen Menge Salpetersäure. Die so erhaltenen Kristalle werden dann mit Kaliumhydroxyd zersetzt (s. oben).

Hydrazin, N_2H_4.

Diamid.

I. Darstellung von Hydrazinsulfat. $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

Nach der Methode von Raschig[3]) lässt sich in folgender einfachen Weise Hydrazinsulfat darstellen: Man bringt in einen Erlenmeyer-Kolben von 1 Liter Inhalt 200 ccm Ammoniak (20proz.), fügt 5 ccm 1proz. Leimlösung hinzu, dann 100 ccm $^1/_1$n-Natriumhypochloritlösung, erhitzt sofort zum Kochen und erhält eine halbe Stunde lang im lebhaften Sieden, so dass alles überschüssige Ammoniak fortgeht und die Flüssigkeit sich etwa auf das halbe Volumen konzentriert. Dann kühlt man gut in kaltem Wasser und setzt etwa 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zu. Es bildet sich ein dicker Niederschlag von Hydrazinsulfat, den man absaugt, wäscht und trocknet. Ausbeute: 5—6 g (= 40—45% der Theorie).

Der Zusatz der Leimlösung hat den Zweck, die Viskosität der Flüssigkeit zu erhöhen, was die Ausbeute sehr günstig beeinflusst.

Eigenschaften: Dicke glasglänzende Tafeln oder lange dünne Prismen, die bei 254° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem. Unlöslich in Alkohol. 100 Teile Wasser von 22° lösen 3,055 Teile Hydrazinsulfat.

---

[1]) Arch. Pharm. (2) **146**, 251.

[2]) Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen.

[3]) Ber. **40** (1907) 4588.

II. Hydrazinhydrat, $N_2H_4 \cdot H_2O$.

1. Ein für die meisten Zwecke (präparative Arbeiten) hinreichend reines Präparat erhält man bequem nach folgender Vorschrift des Münchener Staatslaboratoriums [1]): Man mischt in einer Kupferretorte gleiche Gewichtsmengen (z. B. je 100 g) Hydrazinsulfat und trockenes pulverförmiges Kaliumhydroxyd (Handelsprodukt), fügt dazu etwa 5 ccm Wasser, verschliesst dann den Apparat rasch und destilliert unter Anwendung eines gut funktionierenden Kühlers (aus Glas) das entstehende Hydrazinhydrat langsam ab. Die Reaktion verläuft anfangs infolge der frei werdenden Wärme von selbst, muss aber später durch Erhitzen mit einem guten Bunsenbrenner zu Ende geführt werden. Das wässerige Destillat wird bei gewöhnlichem Druck wiederholt fraktioniert. Der zwischen 117 und 119° übergehende Teil (bei Anwendung von 100 g Hydrazinsulfat etwa 10 g) ist fast ganz reines Hydrazinhydrat, durch wenig Kieselsäure verunreinigt. Aus den Vorläufen lassen sich durch Zusatz von Schwefelsäure nennenswerte Mengen Hydrazinsulfat zurückgewinnen.

2. Nach Lobry de Bruyn [2]) lässt sich Hydrazinhydrat in folgender Weise darstellen: Hydrazinsulfat (oder das daraus mit Bariumbromid gewonnene Bromid) wird in konzentrierter Lösung mit der berechneten Menge höchst konzentrierter Kalilauge versetzt. Zur Lösung fügt man das gleiche Volumen Alkohol, saugt vom abgeschiedenen Kaliumsulfat bzw. -bromid ab und destilliert bis die Temperatur auf 108° steigt. Den Rückstand lässt man erkalten, saugt das neuerdings abgeschiedene Kaliumsulfat wieder ab und destilliert nun bis 118° bei gewöhnlichem Druck, dann bei 121—122 mm. Die ersten Fraktionen enthalten 15—52% Hydrazinhydrat, die bei vermindertem Druck zwischen 72 und 74° übergehenden 77—97,5%. Diese letzteren werden mit einer zur Bindung des Wassers hinreichenden Menge Bariumoxyd versetzt, wobei starke Erhitzung eintritt. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit etwa dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gemischt, filtriert und bei 125—121 mm Druck fraktioniert. Bei etwa 73° destilliert Hydrazinhydrat (99,7proz.) über, frei von Kieselsäure. Die Ausbeute ist allerdings gering.

Die Reinigung des käuflichen Hydrazinhydrates führen J. Jannek und J. Meyer [3]) in einem Platinkolben aus. Das auf diese Weise gewonnene wasserklare Destillat, das eine Menge kleiner Stickstoffbläschen enthält, welche von einer Zersetzung des Hydrazinhydrates

[1]) Gmelin-Friedheim, Bd. I, 1, S. 194.
[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14** (1895) 85.
[3]) Z. angew. Chem. **83** (1913) 72.

herrühren, wird zweckmässig in einem Silbertiegel aufbewahrt, der zur Vermeidung der Kohlendioxydabsorption in einem Natronkalkexsikkator steht.

Eigenschaften: Stark lichtbrechende, etwas schwer bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von schwachem, eigentümlichem (nicht an Ammoniak erinnerndem) Geruch und laugenartigem Geschmack. Siedepunkt bei 739,5 mm Druck: 118,7°. Mischbar mit Wasser und mit Alkohol, dagegen nicht mit Aether, Chloroform und Benzin. Hygroskopisch; zieht Kohlensäure aus der Luft an.

III. Freies Hydrazin, N_2H_4.

1. Nach Lobry de Bruyn[1]) lässt sich dem Hydrazinhydrat das Wasser mittels Bariumoxyd entziehen. Man fügt Hydrazinhydrat in Portionen von 5 ccm unter Kühlung (wegen spontaner Erwärmung) zu überschüssigem Bariumoxyd und destilliert das Hydrazin ab. Die Operation darf in Glasgefässen ausgeführt werden; jedoch ist die Berührung der Dämpfe mit Gummistopfen zu vermeiden. Man bewahrt die Substanz in zugeschmolzenen Glasröhrchen auf, aus denen vor dem Hineinbringen der Flüssigkeit die Luft durch Wasserstoff verdrängt wird.

2. Nach Raschig[2]) lässt sich dem Hydrazinhydrat leicht durch gewöhnliches Aetznatron sein Wassergehalt vollständig entziehen. Man bringt in einen Fraktionierkolben mit langem Abflussrohr 100 g käufliches Hydrazinhydrat, fügt 100 g gewöhnliches Aetznatron (in Stücke von Erbengrösse zerschlagen) hinzu, verschliesst den Kolben mit einem Korkstopfen, den man zum Schutz gegen die Hydrazindämpfe mit Stanniol umwickelt hat und heizt nun in einem Oelbade langsam an. Dabei richtet man es so ein, dass erst nach 2 Stunden die Temperatur des Oelbades beim Siedepunkt des Hydrazins (113°) ankommt. In dieser Zeit löst sich das Natriumhydroxyd vollständig auf; nun erwärmt man weiter bis zur Oelbadtemperatur von 150°. Dabei destilliert absolut wasserfreies Hydrazin als ölige, an der Luft ziemlich stark rauchende Flüssigkeit über. Es wird in einer trockenen Glasstopfenflasche aufgefangen und hält sich darin sehr gut.

Man hat bei diesem Verfahren nur darauf zu sehen, dass bei Beginn der Destillation alles Aetznatron gelöst ist, und dass die Dämpfe nicht mit organischen Substanzen, Kork oder Kautschuk, in Berührung kommen. Daher kann man nicht gut einen Kühler an den Destillierkolben anschliessen, sondern muss das Ablaufrohr des Kolbens sehr lang

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13** (1894) 433.

[2]) Ber. **43** (1910) 1927; s. a. Schlenk und Weichselfelder, Ber. **48** (1915) 669.

wählen und so langsam destillieren, dass dieses Rohr bei Luftkühlung zum Niederschlagen der Dämpfe ausreicht.

Ausbeute: fast theoretisch.

Vor dem Einatmen der Dämpfe soll man sich nach Möglichkeit hüten, da sie Benommensein und Schwindelanfälle veranlassen.

Eigenschaften: An der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt. Die Kristalle schmelzen bei 1,4°. Sdp. 113,5° bei 761,5 mm Druck. Nicht explosiv; sehr beständig. Zersetzt sich erst oberhalb 350° in Stickstoff und Ammoniak. Brennbar mit violetter Flamme. Mischbar mit Wasser, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol. Nicht löslich oder nur wenig löslich in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln.

Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H.

Azoimid.

Stickstoffwasserstoffsaures Natrium wird am einfachsten nach einer von Wislicenus[1]) entdeckten Reaktion durch Einwirkung von Stickstoffoxydul auf Natriumamid in der Hitze ($2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$) unter Anwendung einer von Dennis und Browne[2]) gegebenen Vorschrift folgendermassen dargestellt:

100 g metallisches Natrium werden in eine Nickelschale gebracht und in einem eisernen Luftbade (s. unten) auf 350° in einem Strom von Ammoniakgas erhitzt, welcher vorher durch Natronkalk und geschmolzenes Natriumhydroxyd getrocknet worden ist. Während dieses Prozesses darf die Temperatur nicht unter 250° fallen. Das Einlassrohr für das Ammoniak wird unter die Oberfläche des Natriums gebracht. sobald das Metall geschmolzen ist, so dass das Gas in Blasen durch das geschmolzene Metall aufsteigt. Wenn die Reaktion fast völlig beendigt ist (nach etwa 5—7 Stunden) wird das Einlassrohr aus der Flüssigkeit herausgehoben. Der Ammoniakstrom muss eine gewisse Stetigkeit haben, damit das Metall nicht im Zuführungsrohr zurücksteigt. In jedem Falle ist es vorteilhaft, sich gegen die aus einer plötzlichen Verstopfung resultierende Gefahr dadurch zu schützen, dass man das Einlassrohr ausserhalb des Eisenbades mit einem senkrechten Seitenansatz versieht, der in Quecksilber eintaucht. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, dass in den entweichenden Gasen Wasserstoff nicht mehr vorhanden ist. Der Wasserstoff kann dadurch nachgewiesen werden, dass man das Gas in einem Reagenzglas sammelt, das Rohr mit dem Daumen schliesst und in Wasser taucht (welches das Ammoniak ab-

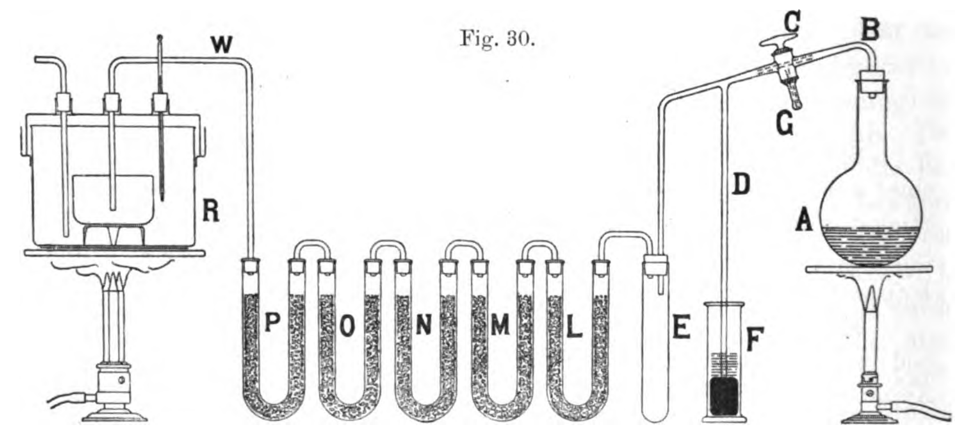
[1]) Ber. **25** (1892) 2084.

[2]) Z. anorg. Chem. **40** (1904) 95.

sorbiert) und dann das im Reagenzglase verbleibende Gas mit einer Flamme entzündet. Wenn im Reagenzglase kein brennbares Gas mehr vorhanden ist, kann die Reaktion als vollendet betrachtet werden. Man lässt den Apparat dann auf Zimmertemperatur abkühlen. Es ist nicht ratsam, das ganze bei einer Operation gebildete Produkt (Natriumamid) in einer Operation mit Stickoxydul zu behandeln wegen der Tendenz zu „kriechen", welche das Natriumazid zeigt. $^3/_4$ des erhaltenen Produktes werden deswegen in einem Exsikkator über metallischem Natrium aufbewahrt.

Das Eisenbad mit dem übrigen Natriumamid in der Nickelschale wird nun mit einem Apparat verbunden, der trockenes Stickoxydul

Fig. 30.

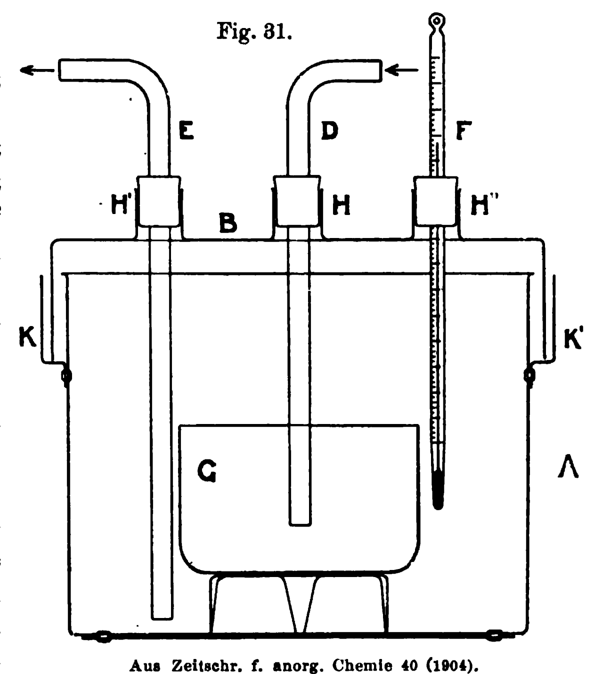


Aus Zeitschr. f. anorg. Chemie 40 (1904).

liefert (s. Fig. 30). Das Gas wird durch Erhitzen von Ammoniumnitrat entwickelt. Das Ammoniumnitrat ist in Flasche A enthalten, die auf einer Eisenplatte steht und durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird. Das Auslassrohr B ist nach unten gebogen und trägt einen Zweiwegehahn C und das Seitenrohr D. Es ist am Ende nach unten gebogen und in das Reagenzglas E hineingeführt. Das Seitenrohr D von ca. 30 cm Länge taucht etwa 1 cm tief in das Quecksilber eines kleinen Zylinders F ein. Diese Vorrichtung dient dazu, in F das Wasser aufzufangen, welches etwa im Rohr D herunterläuft. Gleichzeitig ist so ein Sicherheitsventil geschaffen zum Ablassen des Druckes, wenn sich etwa das Rohr W verstopft. Die Vorrichtung ist in der angegebenen Weise getroffen, damit die Hauptmenge des bei der Zersetzung des Ammoniumnitrates auftretenden Wassers aufgefangen wird, bevor es in grösseren Quantitäten in die Trockenvorrichtung kommt. Andererseits dient sie dazu, das Zurückfliessen der kondensierten Feuchtigkeit in die

Flasche A zu verhindern. Während der Operation ist der Zweiwegehahn C in solcher Stellung, dass die Flasche mit den Trockenmitteln kommuniziert. Ist es notwendig, den Stickoxydulstrom abzustellen, so wird der Hahn so gedreht, dass das Gas aus seiner unteren Oeffnung G entweicht. Das Reagenzglas E dient dazu, das kondensierte Wasser aufzufangen, welches über D hinausgelaufen ist. Das Auslassrohr von E ist mit den U-Röhren L, M, die Natronkalk enthalten, und weiterhin mit den U-Röhren N, O, P mit Natriumhydroxyd verbunden. Von hier tritt das Gas in das Einlassrohr W des Apparates R.

Fig. 31.



Aus Zeitschr. f. anorg. Chemie 40 (1904).

Man beginnt nun mit der Entwicklung von Stickoxydul, und wenn alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, wird das Eisenbad auf 190° erhitzt. Bei diesem Teil der Operation wird das Gas nicht durch das geschmolzene Amid geschickt, weil das entstehende Produkt so fest ist, dass sich die Zuleitungsröhre verstopfen könnte. Die Umwandlung von 25 g Natriumamid nimmt ungefähr 5 Stunden in Anspruch. Das Ende der Reaktion wird dadurch angezeigt, dass in den aus den Auslassrohren entweichenden Gasen Ammoniak nicht mehr nachzuweisen ist. Wenn die Umwandlung vollendet ist, wird die Flamme unter dem Bade entfernt und der Inhalt der Nickelschale in einem Strom von Stickoxydul abgekühlt. Das erkaltete Produkt, das aus einem Gemisch von Natriumazid und Natriumhydroxyd besteht, wird in Wasser gelöst; war die Operation gut geleitet, so entwickelt sich beim Lösen kein Gas.

Das Eisenbad zeigt die aus der Fig. 31 ersichtliche Einrichtung. Das Gefäss A aus Eisenblech ist mit einem doppelten Boden und mit einer Rinne KK' versehen, in die der Deckel B hineinpasst. Dieser hat drei rohrförmige Oeffnungen H, H' H'', in denen Gummistopfen sitzen, die das Einlassrohr für Ammoniak (bzw. Sickoxydul) B, das Auslassrohr E und das Thermometer F tragen. Die Nickelschale G steht auf einem kleinen Dreifuss, durch den direkte Berührung zwischen der

Schale und dem stark erhitzten Boden vermieden wird. Das Gefäss ist ohne Lötung hergestellt; alle Verbindungen sind mit Nieten bewirkt. Wenn der Deckel in die Rinne des Gefässes gesetzt ist, wird der äussere, ringförmige Raum dicht mit Asbest und Sand verpackt.

Zur Herstellung der wässerigen freien Stickstoffwassersäure wird die wässerige Lösung des nach der obigen Vorschrift erhaltenen Gemisches von Natriumhydroxyd und Natriumazid in einen Destillationskolben gebracht und mit einigen Tropfen Lackmuslösung versetzt; hierauf wird ein Tropftrichter in den Hals des Kolbens eingesetzt, die Ansatzröhre mit einem Kühler versehen und an diesem eine Vorlage mit etwas Wasser befestigt. Die Lösung wird sodann beinahe bis zum Kochen erhitzt und allmählich durch den Scheidetrichter mit Schwefelsäure (1:1) versetzt, bis die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Man fährt mit der Destillation so lange fort, bis das Destillat mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Silberazid mehr gibt.

Eigenschaften: Wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure ist eine farblose, bei 37° siedende Flüssigkeit, welche beim Berühren mit einem heissen Körper, unter Umständen auch schon bei Zimmertemperatur mit beispielloser Heftigkeit explodiert. Besitzt, ebenso wie die wässerige Lösung, einen höchst eigentümlichen, furchtbar stechenden Geruch, der Schwindel und Kopfschmerz unter gleichzeitigem Auftreten einer heftigen Entzündung der Nasenschleimhaut erzeugt. Mischbar mit Wasser und Alkohol[1]).

Hydroxylamin, NH_2OH.

Oxyammoniak.

I. Hydroxylaminsalze.

1. Hydroxylaminchlorhydrat lässt sich nach der Methode von Tafel[2]) durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure auf folgendem Wege darstellen: Ein mit Stromzuführungsvorrichtung versehener Bleibecher von 10 cm lichter Weite wird zuerst durch Ausreiben mit Sand und Wasser gereinigt, dann innen durch Einreiben mit Quecksilber unter Zugabe von etwas Merkurinitratlösung sorgfältig amalgamiert. Der Boden des Bechers wird mit einer Glasplatte bedeckt; darauf kommt als Anodenraum eine Porzellanzelle von 7,5 cm Durchmesser zu stehen. Als Anode dient ein unten geschlossener, oben mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehener Bleizylinder (bei grösseren Apparaten eine Bleischlange). Durch die eine Bohrung geht ein Zuleitungsrohr für die

---

[1]) Ber. **41** (1908) 2681.

[2]) Z. anorg. Chem. **31** (1902) 322; s. a. E. P. Schoch und R. H. Pritchett J. Am. Chem. Soc. **38** (1916) 2042, C.-B. 1917 I, 303.

Kühlflüssigkeit (Eiswasser) bis zum Boden des Zylinders; die andere Bohrung trägt ein kurzes Ableitungsrohr. Die Kühlung der Kathode geschieht durch Einstellen in eine Kältemischung von Eis- und Kochsalz. Um die Porzellanzelle wird ein ringförmiger Rührer gelegt, welcher aus 5—6 mm starkem Glasstab so gebogen ist, dass er sich ohne Reibung in dem Kathodenraum auf und ab bewegen lässt. Er trägt diametral zwei vertikal aufwärts führende, oben rechtwinklig und zentrifugal abgebogene Glasstäbe als Handhaben und lässt sich automatisch so auf und ab bewegen, dass er im tiefsten Stand die Glasplatte, im höchsten eben die Oberfläche der Kathodenflüssigkeit berührt. Die automatische Bewegung lässt sich so hervorrufen, dass man den Rührer an einer Schnur aufhängt, welche zunächst vertikal aufwärts führt, dann über eine kleine Rolle läuft und schliesslich an einem Stift befestigt ist, welcher seinerseits wieder in geeigneter Entfernung von der Achse an einem Rad angebracht ist. Das letztere wird durch eine Turbine oder einen Motor in langsamer Umdrehung erhalten. Der Rührer macht in der Sekunde etwa eine Tour.

Zunächst wird der Anodenraum mit 50proz. Schwefelsäure beschickt und, wenn die Zelle sich vollgesogen, in den Kathodenraum eine Menge von 170 ccm der gleichen Schwefelsäure gegeben. Dann wird die Kühlung und der Rührer in Tätigkeit gesetzt, der Strom geschlossen und auf 24 Amp. reguliert. Nachdem dies alles in Ordnung ist, beginnt man mit dem Eintragen der Salpetersäure (20 g HNO_3 in 30 ccm Wasser). Dies geschieht mittels Tropfapparates, bestehend aus einem Trichter mit kapillarem Hals, in welchem alle 9 Minuten 2 ccm der 50proz. Salpetersäure eingegossen werden. Die Kühlung kann ohne Schwierigkeit so geleitet werden, dass die Temperatur niemals über 15° steigt, sie darf aber ohne Nachteil beträchtlich tiefer gehalten werden. In den Anodenraum muss von Zeit zu Zeit Wasser nachgefüllt werden.

Nach 2 Stunden ist das Zutropfen der Salpetersäure beendet. Es wird nun weiter elektrolysiert, bis nach etwa 40 Minuten in einer mit Wasser verdünnten Probe der Kathodenflüssigkeit mit Eisenvitriol und konzentrierter Schwefelsäure nur mehr Spuren von Salpetersäure nachweisbar sind.

Um aus der klaren und farblosen Kathodenflüssigkeit salzsaures Hydroxylamin zu gewinnen, verdünnt man sie mit Wasser auf das doppelte Volumen und versetzt unter fortwährendem Umrühren und zeitweiligem Abkühlen vorsichtig mit einer warmen Chlorbariumlösung, bis eben in einer Probe keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Dann wird das Bariumsulfat abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, hierauf das Filtrat unter vermindertem Druck aus dem Wasserbade zur

Trockene abdestilliert. Der farblose Rückstand ist ein Gemenge von Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Salmiak; durch einmaliges Umkristallisieren aus der Hälfte des Gewichtes heissen Wassers erhält man reines Hydroxylaminsalz.

Die Methode liefert eine gute Ausbeute.

Die Reduktion der Salpetersäure kann auch in der gleichen Weise direkt in salzsaurer Lösung vorgenommen werden, nur muss die Bleianode dann durch eine Kohlenanode ersetzt werden. Da eine solche aber nicht wohl zugleich als Kühler dienen kann, bewerkstelligt Tafel hier die Kühlung der Anodenflüssigkeit durch Einstellen mehrerer Glaskühler; diese bestehen aus etwa 10 mm dicken, dünnwandigen, unten zugeschmolzenen Glasröhren, welche nahe dem oberen Ende eine Ansatzröhre zur Ableitung der Kühlflüssigkeit tragen, während die letztere durch eine engere, mittels Gummischlauch eingedichtete Glasröhre bis auf den Boden des Kühlrohrs geleitet wird. Die Kühlung der amalgamierten Kathode geschieht auch hier direkt durch Einsetzen in eine Kältemischung.

Anoden- wie Kathodenraum werden mit 25proz. Salzsäure beschickt; den ganzen Apparat stellt man in eine gut wirkende Abzugskapelle. Im übrigen verfährt man genau wie oben. Zur Isolierung des Hydroxylaminchlorhydrates hat man die Kathodenflüssigkeit einfach im Vakuum einzudampfen und den Salzrückstand aus der Hälfte seines Gewichtes Wasser umzukristallisieren.

2. Nach Raschig[1]) erhält man Hydroxylaminsulfat durch Hydrolyse von hydroxylamindisulfosaurem Kalium. Man bringt 69 g Natriumnitrit, fein gepulvert oder in möglichst wenig Wasser gelöst, in einen Kolben, fügt dazu eine grössere Menge Eis und lässt langsam unter fortwährendem Umschwenken die nach der Gleichung:

$$NaNO_2 + 2NaHSO_3 = HON(SO_3Na)_2 + NaOH$$

berechnete Menge von Natriumbisulfitlösung einfliessen. Es muss zuletzt noch etwas Eis vorhanden sein. Dann wird eine kalt gesättigte Lösung von 150 g Chlorkalium hinzugefügt und das Ganze zur Kristallisation 24 Stunden lang stehen gelassen. Es scheidet sich die Hälfte der berechneten Menge von hydroxylamindisulfosaurem Kali in harten, kompakten Kristallen aus, welche sich leicht von geringen Mengen der feinen Nadeln des nitrilosulfonsauren Salzes durch Abschlämmen trennen lassen. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser, dem ein wenig Kalilauge oder Ammoniak zugefügt ist, kann das Salz, welches einige Neigung zeigt, übersättigte Lösungen zu bilden, gereinigt werden;

[1]) Ann. **241** (1887) 183.

es schliesst dann in schönen glänzenden Kristallen an. In Wasser ist es sehr schwer löslich. (Fein zerrieben und mit Wasser übergossen, färbt es dieses beim Schütteln mit Bleidioxyd prachtvoll violett.) Die Hydrolyse führt man in der Weise aus, dass man das Salz in starker wässeriger Lösung einige Stunden kocht, wobei es nach der Gleichung:

$$2\,HON_4(SO_3K)_2 + H_2O = (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + 2\,K_2SO_4 + H_2SO_4$$

glatt zerfällt. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zuerst Kaliumsulfat als schwerer lösliches Salz, dann Hydroxylaminsulfat aus. Beide werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

II. Freies Hydroxylamin.

1. Freies Hydroxylamin wird am einfachsten durch Erhitzen von tertiären Hydroxylaminphosphat $(NH_2OH)_3 \cdot H_3PO_4$ im Vakuum erhalten. Die Gewinnung gestaltet sich nach Uhlenhuth[1]) folgendermassen:

Zur Darstellung von tertiärem Hydroxylaminphosphat löst man 500 g tertiäres Natriumphosphat $(Na_3PO_4 + 12H_2O)$ in 1000 ccm Wasser, ebenso 273 g salzsaures Hydroxylamin in 600 ccm Wasser. Nach dem Mischen der heiss filtrierten Lösungen scheiden sich beim Erkalten 200 g tertiäres Hydroxylaminphosphat ab (78% der Theorie). Durch Eindampfen der Mutterlaugen bis zur Bildung eines Kristallhäutchens lässt sich noch ein erheblicher Teil des Salzes gewinnen, so dass die Ausbeute 90—95% der Theorie beträgt.

Durch Erhitzen dieses Salzes im offenen Röhrchen wird eine lebhafte, manchmal explosionsartige Zersetzung eingeleitet, die ohne weitere äussere Wärmezufuhr spontan zu Ende geht.

Erhitzt man das Salz dagegen im Vakuum bei 13 mm Druck, so lässt es nahezu die Hälfte des Hydroxylamins entweichen und es geht reines Hydroxylamin, frei von Ammoniak, über. Man destilliert in einer Portion 20 g Hydroxylaminphosphat aus einem Fraktionierkolben (von 100 ccm Inhalt), der mit einem Luftkühler, einer Vorlage und einer Pumpe versehen ist. Zur Temperaturbestimmung benützt man ein Thermometer, dessen Skala sich oberhalb des Stopfens befindet, während die Kugel in das Salz eintaucht und fast den Boden des Kölbchens berührt. Man erhitzt mit freier Flamme. Die Hauptmenge geht unter 13 mm Druck bei 135—137° über; dieses Destillat erstarrt sofort zu den charakteristischen spitzigen Kristallen, wenn die Vorlage mit Eis gekühlt wird, und stellt wohl 100proz. Hydroxylamin dar. Dann wird allmählich mit öfteren Unterbrechungen bis 150°, 160° und 170°

[1]) Ann. **311** (1900) 117; s. a. O. Baudisch und F. Jenner, Ber. **49** (1916) 1182.



erhitzt, wobei genau acht gegeben werden muss, dass das Manometer nicht unter 30—40 mm fällt (Uhlenhuth konnte so bis auf 170° erhitzen, ohne dass Explosion eintrat). Sollte das Manometer rasch mehrere Zentimeter fallen, so muss durch schnelles Abkühlen des Destillationskölbchens die weitere Zersetzung gehemmt werden. Beim Beginn des Erhitzens tritt häufig ein Zerstäuben des pulverigen Hydroxylaminphosphates ein und das Destillat kann durch mitgerissenes Salz verunreinigt werden. Bei grobkörnigem Salz vermeidet man dies, indem man vom Boden des Kolbens aus erhitzt; dann schmelzen zuerst die unteren Teile und die oberen Kristalle sinken in die Flüssigkeit ein; bei ganz feinpulverigem Ausgangsmaterial erhitzt man von den oberen Teilen am Glase aus, weil dann das hochgerissene Pulver hängen bleibt und so leicht wieder zum Schmelzen gebracht werden kann. Erst von 160° an scheint etwas Wasser mitzudestillieren. Das reine Hydroxylamin geht nämlich in ganz dünnen Tropfen über, und erst am Ende der Destillation zeigt das Dickerwerden der Tropfen, dass etwas Wasser übergeht. Die Destillation, welche ungefähr ½ Stunde in Anspruch nimmt, ergibt im Durchschnitt 5,7 g Destillat, das etwa 76% freies Hydroxylamin enthält (= 43% der Theorie). Aus dem Oelbade zu destillieren ist umständlicher und zeitraubend, ohne dass eine bessere Ausbeute und grössere Sicherheit erzielt würde.

2. Eine reine wässerige Lösung von freiem Hydroxylamin wird erhalten durch Zerlegen von Hydroxylaminsulfat mit Barytwasser. In Fällen, wo die Gegenwart gelösten Chlornatriums nicht schadet, zersetzt man die wässerige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit der berechneten Menge Normallösung von Natriumhydroxyd.

Eigenschaften: Wasserfreies Hydroxylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert; es schmilzt frisch dargestellt bei 33°. Sehr hygroskopisch; zerfliesst bei kurzem Stehen an der Luft. Geruchlos und flüchtig. Auf einem Platinblech langsam erhitzt, verbrennt es mit gelber Flamme. Frisch dargestellt detoniert dagegen ein Tropfen der Verbindung mit dem Getöse eines Kanonenschusses, wenn man ihn im Probierglas auf freier Flamme erhitzt.

Die wässerige Lösung zersetzt sich rasch, wenn sie etwas Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd enthält, unter Bildung von Ammoniak, Stickstoff, Stickoxydul (salpetriger Säure?) und Wasser.

Freies Hydroxylamin ruft auf der Haut nach einiger Zeit die Bildung von Blasen hervor.

Stickoxydul, N_2O.

Lachgas.

1. Stickoxydul erhält man am bequemsten[1]) durch Erhitzen von Ammoniumnitrat. Man bringt das durch vorsichtiges Schmelzen entwässerte Salz in Stücken in eine geräumige Retorte, welche man auf dem Drahtnetz ganz gelinde erwärmt. Das Salz schmilzt leicht und wird bei etwa 170° in Stickoxydul und Wasser zerlegt. Man richte den Hals der Retorte schräg nach unten, damit das im Hals kondensierte Wasser nicht wieder zurückfliessen kann, weil sonst die Retorte leicht zerspringt. Bei Beginn der Gasentwicklung mässige man die Wärme durch Verkleinerung der Flamme so, dass immer nur gelindes Sieden stattfindet. Bei stürmischer Entwicklung können leicht Explosionen erfolgen, auch geht alsdann Stickoxyd über. Aus demselben Grunde unterbreche man die Operation, ehe sämtliches Salz zersetzt ist. 4 g Ammoniumnitrat geben über 1 Liter Stickoxydul.

Zur Herstellung von völlig reinem Stickoxydul muss das Ammoniumnitrat salmiakfrei sein, damit nicht das Gas durch Chlor verunreinigt wird. Um jede Spur von Chlor und Stickoxyd auszuschliessen, leitet man das N_2O durch Waschflaschen mit Kalilauge resp. Ferrosulfatlösung.

Will man das Gas über Wasser auffangen, so muss dasselbe eine Temperatur von etwa 30° haben; von kaltem Wasser wird Stickoxydul reichlich absorbiert.

2. Hat man kein Ammoniumnitrat zur Verfügung, so kann man nach W. Smith[2]) Stickoxydul auch aus einem Gemisch von 17 Teilen Natronsalpeter, 20 Teilen Kalisalpeter und 13—14 Teilen Ammoniumsulfat entwickeln. Die Mischung wird in einer Retorte zuerst auf 230°, schliesslich auf 300° erhitzt. Der Apparat muss so gebaut sein, dass das entstehende Wasser nach seiner Kondensation nicht in die Retorte zurücktropft. Unter diesen Bedingungen entwickelt sich ein sehr regelmässiger Strom von Stickoxydul.

Eigenschaften: Farbloses Gas von schwachem, angenehmem Geruch und süssem, angenehmem Geschmack, das, unvermischt eingeatmet, Ohrensausen und Bewusstlosigkeit verursacht. Bei 520° zersetzt es sich langsam in seine Elemente. 1 Vol. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst ungefähr 0,8 Vol. des Gases, Alkohol rund 4 Vol. desselben. Lässt sich verhältnismässig leicht zur Flüssigkeit (Siedepunkt bei 760 mm Druck: —89,5°) kondensieren. Entzündet einen glimmenden Span. 1 Liter wiegt 1,9774 g.

---

[1]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893, S. 241.

[2]) J. Soc. Chem. Ind. **11** (1892) 633, 867, **12** (1893) 10; s. a. Ann. **175** (1875) 141.

Stickoxyd-

Berechnet von L. Vanino

Gewichte eines Kubikzentimeters Stickoxyd in mg für einen

1 ccm NO bei 0° und 760 mm $0{,}08995 \cdot \frac{30{,}01}{2}$ mg

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer 13—19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm, 4 mm ab 25° in

Barometer mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg
700	1,1834	1,1782	1,1729	1,1678	1,1626	1,1572	1,1514	1,1461	1.1405	1,1349	1,1298
702	1,1869	1,1816	1,1764	1,1713	1,1658	1,1603	1,1548	1.1494	1.1438	1,1383	1,1330
704	1,1900	1,1849	1,1797	1,1746	1,1693	1,1636	1,1582	1.1527	1,1471	1,1416	1,1363
706	1,1938	1,1884	1,1831	1,1780	1,1728	1,1669	1,1615	1.1561	1,1504	1,1450	1,1398
708	1,1971	1,1918	1,1866	1,1813	1,1761	1,1703	1,1648	1,1594	1,1537	1.1483	1.1430
710	1,2005	1,1953	1,1899	1,1848	1,1795	1,1738	1,1683	1,1627	1,1572	1.1516	1.1464
712	1,2039	1,1986	1,1933	1,1882	1,1828	1,1770	1,1714	1,1662	1.1604	1,1549	1,1497
714	1.2074	1,2020	1,1968	1,1915	1,1863	1,1806	1,1747	1,1695	1.1638	1.1582	1,1530
716	1,2109	1,2055	1,2001	1,1950	1,1896	1,1839	1.1782	1.1727	1.1671	1,1615	1,1563
718	1,2142	1,2089	1,2035	1,1984	1,1931	1,1872	1,1815	1.1761	1.1704	1,1648	1,1596
720	1,2176	1,2123	1,2070	1.2017	1,1963	1,1906	1,1850	1,1795	1,1738	1,1682	1.1629
722	1,2211	1,2157	1,2104	1,2052	1,1998	1,1939	1,1884	1,1828	1,1771	1,1715	1,1662
724	1,2245	1,2191	1,2137	1,2085	1,2031	1,1974	1,1917	1,1861	1.1804	1,1748	1,1695
726	1,2280	1,2226	1,2172	1,2119	1,2065	1,2007	1.1950	1,1896	1.1837	1,1782	1.1728
728	1,2314	1,2259	1,2205	1,2152	1,2098	1,2041	1,1984	1.1929	1.1870	1,1815	1.1761
730	1,2347	1,2293	1,2239	1,2187	1,2133	1,2074	1,2018	1,1962	1.1904	1,1848	1.1794
732	1,2382	1,2328	1,2274	1,2222	1,2166	1,2109	1,2052	1.1995	1.1939	1,1881	1,1827
734	1,2417	1,2362	1,2308	1,2254	1,2200	1,2142	1,2085	1.2029	1,1971	1,1914	1,1860
736	1,2451	1,2395	1,2341	1,2289	1,2233	1,2175	1,2119	1.2062	1,2004	1.1947	1,1894
738	1,2486	1,2430	1,2376	1,2322	1,2268	1,2209	1,2152	1.2095	1.2037	1,1980	1.1928
740	1,2520	1,2464	1,2410	1,2356	1,2301	1,2243	1,2185	1.2128	1.2070	1.2014	1,1960
742	1,2552	1,2499	1,2442	1,2391	1,2335	1,2277	1,2220	1.2163	1.2104	1.2047	1,1993
744	1,2587	1,2532	1,2478	1,2424	1,2369	1,2310	1.2253	1,2196	1,2137	1,2080	1,2026
746	1,2622	1,2566	1,2512	1,2459	1,2403	1.2344	1,2286	1.2229	1.2170	1,2113	1,2059
748	1.2657	1,2601	1,2546	1,2490	1,2437	1,2377	1,2320	1,2263	1.2205	1.2146	1,2092
750	1.2691	1,2635	1,2580	1,2526	1,2470	1,2410	1,2353	1.2296	1.2238	1.2179	1.2125
752	1,2726	1,2668	1,2614	1,2560	1,2505	1,2445	1,2386	1.2329	1.2271	1,2213	1,2158
754	1,2760	1,2703	1,2647	1,2593	1,2538	1,2478	1,2421	1.2363	1.2304	1.2247	1,2191
756	1,2792	1,2737	1,2682	1,2628	1,2572	1,2512	1,2454	1.2397	1,2337	1.2280	1,2224
758	1,2827	1,2772	1.2717	1,2661	1.2605	1.2546	1,2487	1,2430	1.2370	1,2313	1,2257
760	1,2862	1,2805	1,2750	1,2696	1,2640	1.2580	1.2522	1.2463	1.2404	1,2346	1,2290
762	1,2897	1,2839	1,2784	1,2730	1,2673	1.2613	1,2555	1.2497	1.2437	1.2379	1,2323
764	1,2931	1.2874	1.2817	1,2763	1,2707	1,2646	1,2589	1.2530	1,2470	1,2412	1,2354
766	1,2965	1.2908	1,2852	1,2798	1,2740	1,2680	1,2622	1,2563	1,2503	1,2445	1,2389
768	1,2999	1.2942	1.2886	1,2830	1,2775	1,2713	1,2655	1.2596	1.2536	1,2479	1,2422
770	1,3033	1.2976	1,2920	1,2865	1,2807	1,2748	1,2689	1,2629	1,2570	1,2512	1,2455

tabelle.

und A. Schinner.

Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur von 10—30°.

$$\left[\text{Werte von } \frac{(b-w)\ 0{,}08995}{760\ (1+0{,}00367\ t)}\ .\ 15{,}005\right].$$

Temperatur von 10—12° abgelesen würde 1 mm, bei
Abzug zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0°.

21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg	Barometer mm
1,1237	1,1180	1,1122	1,1063	1,1003	1,0947	1,0883	1,0820	1,0758	1,0694	700
1,1270	1,1213	1,1154	1,1096	1,1036	1,0980	1,0916	1,0853	1,0790	1,0725	702
1,1303	1,1246	1,1187	1,1130	1,1068	1,1012	1,0947	1,0884	1,0821	1,0757	704
1,1336	1,1279	1,1219	1,1162	1,1100	1,1045	1,0980	1,0917	1,0854	1,0790	706
1,1369	1,1311	1,1252	1,1194	1,1133	1,1077	1,1012	1,0950	1,0886	1,0821	708
1,1402	1,1344	1,1285	1,1227	1,1165	1,1110	1,1044	1,0982	1,0918	1,0853	710
1,1435	1,1376	1,1318	1,1259	1,1198	1,1142	1,1076	1,1014	1,0950	1,0884	712
1,1468	1,1409	1,1351	1,1293	1,1231	1,1174	1,1109	1,1047	1,0982	1,0917	714
1,1501	1,1443	1,1384	1,1324	1,1263	1,1207	1,1141	1,1078	1,1014	1,0949	716
1.1534	1,1476	1,1417	1,1357	1,1296	1,1239	1,1174	1,1111	1,1047	1,0982	718
1.1568	1,1508	1,1449	1,1390	1,1328	1,1272	1,1205	1,1142	1,1078	1,1014	720
1,1602	1,1542	1,1482	1,1423	1,1362	1,1304	1,1238	1,1175	1,1111	1,1045	722
1,1635	1,1575	1,1514	1,1455	1,1393	1,1336	1,1270	1,1208	1,1142	1,1078	724
1,1668	1,1606	1,1547	1,1488	1,1426	1,1369	1,1303	1,1240	1,1174	1,1109	726
1,1700	1,1639	1,1580	1,1521	1,1459	1,1402	1,1336	1,1272	1,1207	1,1141	728
1,1734	1,1672	1,1613	1,1554	1,1491	1,1433	1,1367	1,1304	1,1238	1,1173	730
1.1767	1,1705	1,1645	1,1587	1,1524	1,1466	1,1401	1,1336	1,1272	1,1205	732
1.1798	1,1738	1,1678	1,1618	1,1556	1,1498	1,1432	1,1367	1,1303	1,1237	634
1,1831	1,1771	1,1711	1,1651	1,1588	1,1531	1,1465	1,1400	1,1336	1,1270	736
1.1864	1,1804	1,1744	1,1684	1,1621	1,1564	1,1496	1,1432	1,1367	1,1302	728
1,1897	1,1837	1,1777	1,1716	1,1654	1.1596	1,1529	1,1465	1,1399	1,1333	740
1,1930	1,1870	1,1810	1,1748	1,1686	1,1628	1,1561	1,1496	1,1432	1,1365	742
1.1963	1,1903	1,1842	1,1782	1,1718	1,1660	1,1594	1,1529	1,1464	1,1397	744
1.1996	1,1936	1,1875	1,1815	1,1751	1,1693	1,1625	1,1561	1,1495	1,1429	746
1.2029	1,1968	1,1908	1,1848	1,1783	1,1726	1,1658	1,1594	1,1528	1,1460	748
1,2062	1,2001	1,1941	1,1880	1,1816	1,1757	1,1690	1,1625	1,1559	1,1493	750
1,2094	1,2033	1,1974	1,1912	1,1849	1,1790	1,1723	1,1658	1,1592	1,1525	752
1,2128	1,2066	1,2006	1,1944	1,1881	1,1824	1,1754	1,1690	1,1624	1,1556	754
1,2161	1,2099	1,2038	1,1978	1,1914	1,1855	1,1787	1,1723	1,1657	1,1589	756
1,2194	1,2132	1,2070	1,2010	1,1947	1,1888	1,1819	1,1754	1,1689	1,1621	758
1.2226	1,2163	1,2104	1,2043	1,1978	1,1921	1,1853	1,1787	1,1720	1,1653	760
1.2259	1,2199	1,2137	1.2076	1,2011	1.1953	1,1884	1,1819	1,1753	1,1686	762
1.2292	1,2232	1,2170	1,2109	1,2044	1.1986	1,1917	1.1853	1,1785	1,1717	764
1,2325	1,2265	1,2202	1,2140	1,2077	1,2017	1,1949	1,1884	1,1816	1,1748	766
1.2358	1,2298	1,2235	1,2173	1,2109	1,2050	1,1983	1,1915	1,1849	1,1781	768
1.2391	1,2329	1,2268	1,2206	1,2142	1,2083	1,2014	1,1948	1,1881	1,1813	770

Stickoxyd, NO.

Stickstoffmonoxyd, Salpetergas.

1. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer; soll das Gas möglichst frei von Stickoxydul und Stickstoff sein, so darf die angewandte Salpetersäure höchstens das spez. Gew. 1,2 besitzen, und die Reaktion muss ohne merkliche Temperaturerhöhung erfolgen. Um eine stürmische Gasentwicklung zu vermeiden, verwende man das Kupfer nicht in fein verteiltem Zustande oder als Späne, sondern als Kupferblech, bringe dasselbe, in Streifen geschnitten, in die Gasentwicklungsflasche, die mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehen ist, und trage nach und nach Salpetersäure durch das Trichterrohr ein. Bei eintretender Temperaturerhöhung stellt man die Entwicklungsflasche in kaltes Wasser oder giesst Wasser in dieselbe. Das Gas lässt sich über Wasser auffangen; mit dem Ansammeln desselben warte man, bis die roten Dämpfe aus dem Apparat verschwunden sind. Will man das Gas trocknen, so leitet man es zunächst durch eine Waschflasche mit Natronlauge, dann durch ein mit Stücken Aetzkali gefülltes Rohr[1]).

Um das auf diesem Wege erhaltene Stickoxyd völlig zu reinigen, leitet man es in langsamem Strom in eine Lösung von Ferrosulfat, die sich in einem Kolben befindet. Diese nimmt Stickoxyd auf und gibt es beim Erwärmen wieder ab[2]). Die ersten Mengen des hierbei entweichenden Gases enthalten natürlich durch Luftsauerstoff gebildetes Stickdioxyd und sind nicht zu verwenden.

2. Nach Regnault wird sehr reines Stickoxyd durch Erwärmen von gesättigten Lösungen von Kaliumnitrat und Eisenchlorür erhalten. Man stellt sich eine saure Lösung von Ferrochlorid her, indem man eine gewisse Menge Salzsäure in zwei gleiche Teile teilt, in einem Teil Eisenfeile oder eiserne Nägel bis zur Sättigung auflöst und den anderen Teil zugibt. Diese Lösung bringt man in eine Entwicklungsflasche, fügt den Salpeter hinzu und erwärmt, wobei reines Stickoxyd entweicht, sobald die Luft unter Bildung von Stickdioxyd aus dem Apparat verdrängt ist. Um das Gas von mitgerissener Salzsäure zu befreien, leitet man es durch Natronlauge.

3. Nach Thiele[3]) erhält man einen sehr regelmässigen Strom von ganz reinem Stickoxyd, wenn man zu einer, in einer Flasche befindlichen salzsauren Lösung von Ferrochlorid oder Ferrosulfat eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit aus einem Tropftrichter oder einem mittels Hahn verschliessbaren Kugelrohr zutropfen lässt.

[1]) Millon, Compt. rend. **14** (1842) 908.
[2]) Carius, Ann. **94** (1855) 138.
[3]) Ann. **253** (1889) 246.

Das käufliche Natriumnitrit enthält häufig Karbonat, dessen Kohlensäure sich dem Gase beimengen würde. Will man ganz reines Stickoxyd erhalten, so empfiehlt es sich, die Kohlensäure vorher mit Chlorkalzium auszufällen.

Eigenschaften: Farbloses, schwer kondensierbares Gas von der Dichte 1,041. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,3402 g. 1 Vol. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{20}$ Vol. des Gases; das Gas ist etwas reichlicher löslich in Alkohol.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3.

Stickstoffsesquioxyd, Salpetrigsäureanhydrid.

1. Aus Salpetersäure und Arsentrioxyd oder Stärke. Wie Lunge[1]) gezeigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Arsentrioxyd (oder auf Stärke) ein Gemisch von verschiedenen Stickoxyden, dessen Zusammensetzung von der Konzentration der angewandten Säure abhängig ist. Ein Gasgemisch aus Stickstoffdioxyd und Stickoxyd im annähernden Verhältnis $NO_2 + NO$ (also der Zusammensetzung N_2O_3 entsprechend) erhält man, wenn man zu gepulvertem glasigen Arsentrioxyd mittels eines Tropftrichters eine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35 zutropfen lässt. Man kann auch folgendermassen verfahren: Man erwärmt 1 Teil Stärkemehl mit 8 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30—1,35 in einem geräumigen Kolben gelinde auf dem Wasserbade. Da die Gasentwicklung anfangs sehr lebhaft einsetzt, sorge man für eine passende Abkühlung des Kolbens und verwende ein weites Gasableitungsrohr. (Man kann auch die Salpetersäure allmählich durch einen Tropftrichter zufliessen lassen.) In einer auf —20° abgekühlten Vorlage lassen sich die Gase zu einer grünen Flüssigkeit (N_2O_3) verdichten.

2. Zur Bereitung lassen sich auch die Bleikammerkristalle[2]) als Ausgangsmaterial benützen, indem man zu denselben tropfenweise Wasser zufliessen lässt. Die Dämpfe lässt man durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr streichen und verdichtet sie in einer Vorlage, welche mit Eis und Kochsalz gekühlt wird.

Eigenschaften: In flüssigem Zustande tiefgrüne Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,11, welche bei —2° indigblau wird; bei —81° ist der Körper noch flüssig, erst in flüssiger Luft bildet er tiefblaue Kristalle[3]),

[1]) Ber. 11 (1878) 1229, 1641; Z. angew. Chem. 1894, 209.
[2]) Ber. 5 (1872) 285; Z. anorg. Chem. 7 (1894) 223.
[3]) Proc. Chem. Soc. 23 (1907) 239; J. Chem. Soc. 91 (1907) 1862.

Sdp. 2—3,5°; zerfällt beim Verdampfen in ein Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd. Mischt sich mit Wasser in der Kälte zu einer schwachblauen Flüssigkeit, die sich über 0° bei grösserer Konzentration unter Stickoxydentwicklung zersetzt.

Stickstoffdioxyd, NO_2 (bzw. N_2O_4).

Stickdioxyd, Stickstofftetroxyd, Untersalpetersäure.

1. Man mischt vollkommen trockenes Bleinitrat mit dem gleichen Volumen vorher ausgeglühten Quarzsandes (Verdünnungsmittel) und erhitzt in einer Retorte, welche mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. Wegen einer gewöhnlich noch vorhandenen geringen Menge Wasser kondensiert sich zunächst eine wasserhaltige grünliche, dann eine farblose Flüssigkeit[1]).

2. Man übergiesst Arsentrioxyd in erbsengrossen Stücken mit starker Salpetersäure[2]) oder mit roter, rauchender Säure und verdichtet die entstehenden Gase in einer mittels Kältemischung gut gekühlten Vorlage. Es kondensiert sich ein dunkelgrünes Gemisch von Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd; dieses wird durch Einleiten von Sauerstoff völlig zu Stickstofftetroxyd oxydiert und dann rektifiziert. Führt man die Darstellung in nicht zu grossem Maßstab aus, so empfiehlt es sich, als Vorlage für die Kondensation des aus Salpetersäure durch Arsentrioxyd entwickelten Gasgemisches ein Einschlussrohr (Schiessrohr, Bombenrohr) zu benützen, welches mit einem Stopfen verschlossen ist, der ein Gasableitungsrohr und ein bis fast auf den Boden des Rohres reichendes Gaszuführungsrohr trägt. Dieses Einschlussrohr stellt man in eine Kältemischung aus Kochsalz und Eis, welche bis obenan reicht. Nach Beendigung der Gasentwicklung im Entwicklungskolben setzt man an das genannte Gaszuführungsrohr einfach einen Stauerstoffstrom an. Zur Rektifikation des Stickstofftetroxydes nimmt man die Kondensationsröhre mit der angesammelten Flüssigkeit aus der Kältemischung, entfernt das Gaszuleitungsrohr, verbindet das Gasableitungsrohr mit einer mit Glaswolle und Phosphorpentoxyd beschickten Trockenröhre, hinter welche man wieder eine in Kältemischung befindliche Kondensationsvorrichtung schaltet. (Gummiverschlüsse sind möglichst zu vermeiden.) Durch Erwärmen mit der Hand oder durch Einstellen der Röhre in lauwarmes Wasser lässt sich das Stickstoffdioxyd leicht in die Vorlage hinüberdestillieren.

Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur ein rotbraunes Gas, welches aus einem Gemisch der Moleküle NO_2 und N_2O_4 besteht.

[1]) Gay Lussac, Ann. Chim. Phys. **1** (1816) 394.

[2]) Hasenbach, Z. prakt. Chem. (2) **4** (1871) 1.

Der Grad der Dissoziation des N_2O_4 in NO_2 bei verschiedenen Temperaturen lässt sich aus folgender Tabelle von A. Naumann[1]) ersehen:

Temperatur	Prozente der Zersetzung	Zuwachs an Prozenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung	Temperatur	Prozente der Zersetzung	Zuwachs an Prozenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung
26,7°	19,96	6,5	80,6°	76,61	10,4
35,4	25,65	8,1	90,5	84,83	8,6
39,8	29,23	11,0	100,1	89,23	4,4
49,6	40,04	12,1	111,3	92,67	3,1
60,2	52,84	13,0	121,5	96,23	3,5
70,0	65,57	10,4	135,0	98,69	1,8

Flüssiges Stickstoffdioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur gelb, bei —20° farblos. Es siedet bei 26° unter normalem Druck, nach G. Oddo bei 22—23°[2]). Bei starker Abkühlung erstarrt es und bildet Kristalle (Säulen), welche bei 9,04° schmelzen. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Bildung von Stickoxyd und Salpetersäure. Fügt man zu flüssigem Stickstoffdioxyd wenig Wasser, so wird es durch Bildung von salpetriger Säure tiefgrün. Die Dämpfe sind erstickend, reizen zum Husten und veranlassen Lungenentzündung.

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5.

Salpetersäureanhydrid.

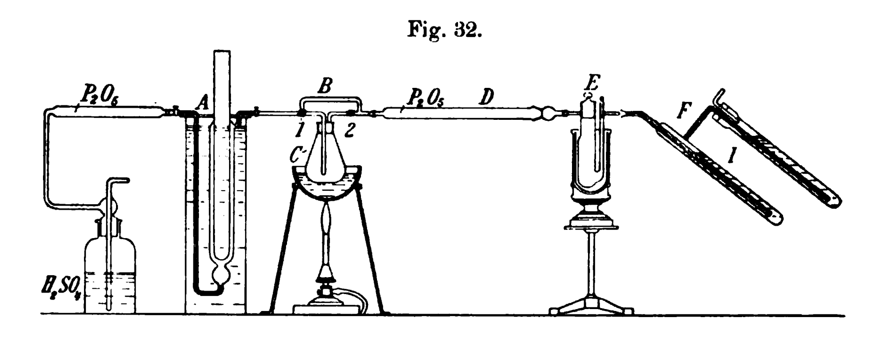
1. Man trägt nach Berthelot[3]) in konzentrierteste Salpetersäure, welche durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt wird, etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd in kleinen Portionen vorsichtig ein, so dass die Temperatur nie über 0° steigt. Die entstandene dicke Masse bringt man in eine weite Retorte und destilliert nun äusserst langsam und vorsichtig, wobei man sofort kühlt, wenn die Masse übersteigen will. Es geht dann Stickstoffpentoxyd in ganz reinem Zustande über und kondensiert sich in der Vorlage zu grossen weissen Kristallen. Gegen Ende der Destillation geht etwas Flüssigkeit (das Hydrat $2N_2O_5 \cdot H_2O$) über. Ausbeute: 150 g Salpetersäure geben 80 g Anhydrid.

[1]) Ann. Suppl. **6** (1868) 203.
[2]) Gazz. Chim. ital. **44** (1914) 209; s. a. H. B. Baker und M. Baker, Journ. Chim. Soc. **101** (1912) 2339.
[3]) Bull. Soc. (2) **21** (1874) 53.

Man kann das Produkt in mit Glasstöpseln versehenen Flaschen in einer Glocke über Schwefelsäure aufbewahren, muss es aber vor der zersetzenden Wirkung des Lichtes schützen.

2. Nach Russ und Pokorny[1]) gewinnt man reines Stickstoffpentoxyd aus konzentrierter Salpetersäure und Phosphorpentoxyd auf folgende Weise: A ist eine Siemenssche Ozonröhre, welche bei Verwendung von strömenden Bombensauerstoff etwa 9 Gewichtsprozent Ozon liefert. Ein Schliff verbindet die Ozonröhre mit dem Destillationskolben C von 300 ccm Inhalt. Hieran schliesst sich ein 30 cm langes, mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr, welches zwecks auswechselbarer Füllung auf einer Seite eine aufgeschliffene Kappe besitzt; hierauf folgt das Kondensationsgefäss E. Der Zweiwegehahn 1 gestattet, den aus der Siemensröhre austretenden Gasstrom entweder durch C oder durch B und D in E zu leiten.

Fig. 32.



Man vermischt nun stärkste Salpetersäure (spez. Gew. 1.52, Kahlbaum) in C unter Eiskochsalzkühlung mit Phosphorpentoxyd in kleinen Portionen so lange, bis die Masse teigig wird und sich Phosphorpentoxyd in der Mischung unverändert hält, wozu etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge dieses Stoffes nötig ist. Dann wird der Kolben C an B angesetzt, Ozon mit einer Geschwindigkeit von 1,5—2 Liter pro Stunde durchgeleitet und der Kolben auf dem Wasserbade langsam angewärmt. Die Destillation muss so geführt werden, dass in dem das Kondensationsgefäss verlassenden Gasstrom noch Ozon enthalten ist, was hier dann der Fall ist, wenn die Temperatur von 30° erst nach etwa $^1/_2$ Stunde erreicht wird. Bei dieser Temperatur wird die anfangs feste Masse im Kolben flüssig und es geht die Hauptmenge des Stickstoffpentoxydes über; von 35° an wird die Temperatur konstant gehalten, weil bei einer Steigerung über 35° das verfügbare Ozon zur Oxydation der nitrosen Gase nicht mehr ausreicht.

[1]) Monatsh. **34** (1913) 1051.

Zu starke Gasentwicklung (Schäumen) in C wird durch Kühlen mit Eis oder kaltem Wasser gemässigt, da sonst auch Stickstofftetroxyd in E kondensiert wird und Ozon auf das feste Kondensat nur oberflächlich einwirkt, so dass das Produkt beim Entnehmen aus der Kältemischung gelblich gefärbt wird. Das Stickstoffpentoxyd setzt sich beim Kondensieren mittels fester Kohlensäure in der Vorlage in Form einer weissen Kruste, bei langsamem Gasstrom in langen nadelförmigen Kristallen ab.

Die Ausbeute beträgt aus 15 ccm Salpetersäure in etwa 2 Stunden 2—3 g Stickstoffpentoxyd, also 10—15%. Dieselbe lässt sich noch etwas steigern, wenn man den Inhalt des Destillationskolbens unter Kühlung aufrührt und die Destillation fortsetzt.

Eigenschaften: Bei tiefer Temperatur farblose Kristallmasse; bei einer + 8° nicht übersteigenden Temperatur und im zerstreuten Licht einen Monat lang haltbar. Schmilzt bei etwa 30°, beginnt bei 45—50° zu sieden. Spez. Gew. 1,63. Explodiert beim Erhitzen unter Bildung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff. Aeltere, zum Teil schon zersetzte Präparate explodieren auch nach verschiedenen Beobachtungen schon unter anderen Bedingungen. Zerfliesst sehr rasch an der Luft und löst sich unter starker Erwärmung in Wasser zu farbloser wässeriger Salpetersäure.

Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$.

(S. auch Silberhyponitrit.)

Man verfährt nach Hantzsch und Kaufmann[1]) folgendermassen: In absolut wasserfreien Aether wird sorgfältigst getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Zu dieser ätherischen Salzsäure gibt man unter guter Kühlung vollkommen reines und trockenes Silberhyponitrit nach und nach zu, wobei man tunlichst eine Wasseranziehung des Aethers vermeidet. Man fährt mit dem Zusatz von Hyponitrit so lange fort, bis dieses seine gelbe Farbe behält, also bis kein Chlorsilber mehr gebildet wird und keine freie Salzsäure in der ätherischen Lösung mehr nachzuweisen ist. Diese ätherische Lösung wird durch ein trockenes Filter rasch in eine Kristallisierschale filtriert, sofort in einen Exsikkator gebracht und an der Pumpe abgedunstet. Hierbei müssen Feuchtigkeit und saure Dämpfe peinlich ferngehalten werden, weshalb sich in dem Exsikkator Schwefelsäure und ein Schälchen mit festem Kali befindet. Man beschleunigt ferner das Verdampfen des Aethers, indem man über denselben einen durch Kalilauge geleiteten, dann durch Schwefelsäure und

[1]) Ann. **292** (1896) 323.

schliesslich durch Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom streichen lässt. Sehr zweckmässig ist es, die Temperatur durch Eintauchen des Exsikkators in ein Gefäss mit Kältemischung möglichst tief zu halten.

Nach Abdunsten des Aethers erscheint die freie untersalpetrige Säure in Form weisser Kristallblättchen.

Eigenschaften: Kristallisierte untersalpetrige Säure ist sehr explosiv. Vollkommen trocken zersetzt sie sich meist anscheinend ohne jede äussere Veranlassung. Die Zersetzung wird beschleunigt durch die Gegenwart von sauren Dämpfen, vermindert durch starke Kälte. Schon beim Reiben mit dem Glasstab tritt Verpuffung ein, bei Berührung mit festem Aetzkali steigert sich dieselbe bis zur Feuererscheinung. Aeusserst leicht löslich in Wasser (an der Luft zerfliesslich), leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

Nitramid, $H_2N_2O_2$.

Salpetersäureamid.

Zur Darstellung des Nitramides hat Thiele[1]) zwei Verfahren ausgearbeitet. Das erste ist sehr langwierig, liefert aber gute Ausbeuten; das zweite ist bequemer, gibt aber bei grösseren Mengen nicht die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

1. 25 g nitrokarbaminsaures Kalium (s. organischer Teil) werden in kleinen Portionen in ein Gemisch von 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Eis eingetragen. Die Lösung wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und 30—40mal mit kleinen Mengen Aether ausgezogen, bis eine Probe nach dem Verdunsten keine Gasentwicklung mit einem Tropfen Ammoniak gibt; jedoch lohnt es sich nicht, mehr als 40mal auszuäthern. Die Aetherlösung, welche etwa 1—$1^1/_2$ Liter beträgt, wird ohne vorhergehendes Trocknen in einem Kolben, der vorteilhaft in Wasser von Zimmertemperatur steht, durch einen trocknen Luftstrom verdunstet. Der trockne Rückstand wird in wenig absolutem Aether aufgenommen und durch Zusatz von Ligroin in schönen weissen Blättern gefällt. Man wäscht mit sehr leichtflüchtigem Ligroin und trocknet an der Luft auf Tonplatten. In der Mutterlauge sind keine nennenswerten Mengen vorhanden. Ausbeute 6—7,5 g (Theorie: 8,5 g).

2. 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 100 g Eis werden in einem starkwandigen Erlenmeyer-Kolben mit 200 ccm Aether überschichtet und nun unter tüchtigem Umschütteln 25 g nitrokarbaminsaures Kalium in sehr kleinen Portionen eingetragen. Zeitweise gibt man etwas Eis hinzu, sucht aber durch öfteres Einstellen in Eis diesen

[1]) Ann. **288** (1895) 297.

Zusatz möglichst zu beschränken. Zuletzt gibt man entwässertes Natriumsulfat so lange hinzu, bis die Masse fest und feinkörnig geworden ist (man braucht etwa 300 g Natriumsulfat), und lässt zwei Stunden unter öfterem Umrühren und tüchtigem Durchkneten stehen. Man saugt dann ab und wiederholt das Durchkneten mit 200 ccm Aether, saugt wieder ab und wäscht einmal mit 150—200 ccm Aether. Die Aetherlösung wird dann wie beim ersten Verfahren weiter behandelt. Ausbeute 3—4 g. Das zweite Verfahren liefert weniger reines Nitramid.

Eigenschaften: Nitramid kristallisiert aus Ligroin in glänzenden weissen, weichen Blättern. Es schmilzt bei 72—75° unter fast momentaner Zersetzung; durch geringe Mengen Feuchtigkeit wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Nitramid etwas flüchtig; bei raschem Erhitzen verpufft es schwach. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether und Azeton sehr leicht löslich, schwieriger in Benzol, fast ganz unlöslich in Ligroin.

Salpetersäure, HNO_3.

Scheidewasser, Acidum nitricum.

Salpetersäure ist ein billiges, technisches Produkt, das in grösseren Mengen wohl kaum im Laboratorium dargestellt wird.

I. Darstellung reiner Salpetersäure aus der technischen rohen Säure.

Eine in ein tiefes Sandbad gesetzte Retorte[1]) füllt man zu etwas über $^2/_3$ mit einer rohen Salpetersäure von mindestens 1,40 spez. Gew. und legt einen Kolben vor, in den der Hals der Retorte ziemlich weit hineinragt und der durch überlaufendes Wasser gut gekühlt wird. Nachdem das Sandbad langsam angeheizt ist, destilliert zuerst ein rotbrauner Dampf über, der aus Chlor, Stickstoffdioxyd und ev. freiem Jod besteht. Allmählich wird die Flüssigkeit farblos; nun wechselt man die Vorlage und prüft das Destillat mit Silberlösung, ob es chlorfrei ist. Ist dies der Fall, so destilliert man die nunmehr rein übergehende Säure weiter, bis der Rückstand in der Retorte noch ca. $^1/_6$ der eingegossenen Säure beträgt. So erhält man mehr als $^2/_3$ einer reinen Säure von ungefähr 1,38 spez. Gew. Den Vorlauf und den Rückstand kann man noch als rohe Säure verwenden. Etwa vorhandene Jodsäure und Schwefelsäure bleibt in der Retorte zurück. Die Schwefelsäure kann man vorsorglicherweise noch dadurch binden, dass man der ursprünglichen rohen Säure vor der Destillation etwas Kaliumnitrat zusetzt.

Die durch Destillation erhaltene Salpetersäure enthält stets etwas Stickstoffdioxyd. Zur Entfernung desselben erwärmt man die Flüssig-

[1]) Kommentar z. deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910), Bd. I, 121.

keit auf 60—80° und leitet so lange staubfreie Luft, Kohlendioxyd oder ein anderes indifferentes Gas durch dieselbe, bis sie vollkommen farblos geworden ist. 5 ccm der Salpetersäure dürfen sich nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser und einem Zusatz von zwei Tropfen einer stark verdünnten Permanganatlösung (1:1000) nicht mehr entfärben.

II. Darstellung konzentriertester Salpetersäure.

Sehr hochkonzentrierte Salpetersäure lässt sich durch Destillation konzentrierter Säure mit dem 3—5fachen Vol. konzentrierter Schwefelsäure in einer tubulierten Retorte mit angeschmolzenem Knierohr erhalten, welches das mechanische Uebersteigen von Schwefelsäure verhindert. Der Hals der Vorlage wird mit Glaswolle lose verschlossen. Das Destillat muss nach dem oben beschriebenen Verfahren von Stickstoffdioxyd befreit werden.

Vollkommen wasserfreie Salpetersäure (100% HNO_3) wird nach Giersbach und Kessler[1]) durch Mischen einer 99,1proz. Säure mit der berechneten Menge Salpetersäureanhydrid erhalten. Wasserfreie Salpetersäure siedet bei 86°.

III. Darstellung roter, rauchender Salpetersäure (Acidum nitricum fumans).

a) Man leitet Stickstoffdioxyd in konzentrierte Salpetersäure ein. Die Entwicklung des Stickstoffdioxydes geschieht entweder durch Einwirkung einer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 auf glasiges Arsentrioxyd, oder nach L. Vanino durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Paraformaldehyd[2]).

b) Man destilliert ein Gemisch von zwei Molekülen Natriumnitrat und einem Molekül konzentriertester Schwefelsäure. Anfangs geht reine Salpetersäure über. Gegen Ende der Destillation verstärkt man die Flamme, was Entwicklung brauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd zur Folge hat. Diese braunen Dämpfe lösen sich in der zuerst übergegangenen Salpetersäure auf unter Bildung von roter, rauchender Säure.

Eigenschaften: Die Salpetersäure ist eine klare, farblose, stark ätzende Flüssigkeit. Beim Destillieren einer Säure von einem geringeren spez. Gew. als 1,40 geht zuerst eine schwächere Säure über, bis der Rückstand das spez. Gew. 1,412 erhalten hat; die Säure dieser Konzentration siedet dann konstant bei 120,5°.

Reine, vollkommen konzentrierte Säure raucht an der Luft und zieht fast ebenso begierig Wasser an, wie die konzentrierte Schwefelsäure.

---

[1]) Z. physik. Chem. **2** (1888) 676.

[2]) Ber. **32** (1899) 1312.

Volumgewichte der reinen Salpetersäure bei 15°, nach Lunge und Rey[1]).

Vol.-Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddle	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48,5° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48,5° Bé.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0.019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,17	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,088
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,43	9,84	18,64	15,98	10,09	0,089	0.104	0.197	0,168	0,107
1,060	8.0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0.182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23.35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10.0	15	11.27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13.95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11.2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0.160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0.145	0,169	0.320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	25,35	16,74	0,153	0,179	0.339	0,289	0,184
1,100	13.0	20	14.67	17,11	32,41	27.63	17,55	0,161	0.188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18.35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,223
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38.31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16.0	25	18.00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,33	35,16	22.33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	27	19,32	22,54	42.69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,263
1,140	17,7	28	19,98	23,31	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,504	0,430	0,273
1,145	18,3	29	20,64	24,01	45,61	38,89	24,70	0.237	0,276	0,523	0,446	0,283
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25.48	0.245	0,286	0,542	0,462	0.293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27.12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54.22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29.38	55,64	47,45	30.13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30.88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23.5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32.43	0,324	0,378	0,715	0.610	0,388

[1]) Z. angew. Chem. **1891**, 165.

Volumgewichte der reinen Salpetersäure bei 15°, nach Lunge und Rey.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddle	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48,5° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48,5° Bé.
1.200	24,0	40	27,74	32,36	61.23	52.26	33,19	0,333	0.388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62.67	53.23	33,49	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25.0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0.775	0,661	0,419
1.215	25.5	43	29,61	34,55	65,44	55.18	35,44	0,360	0,420	0.795	0,678	0,431
1,220	26.0	44	30,24	35,28	66,82	56.16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26.4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0.378	0,441	0,835	0,712	0.452
1,230	26.9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0.466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1.240	27,9	48	32,82	38,29	72.52	61.84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0.487
1,245	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0.486	0,921	0,785	0,498
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64.31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,59	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29.7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,64	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0.918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32.4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0.529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	61	41,37	48,26	91,40	77,94	49,50	0,540	0.630	1,193	1,017	0,646
1,310	34.2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1.218	1,038	0,659
1,315	34,6	63	42,76	49.89	94,49	80,57	51,17	0,562	0,656	1,243	1,059	0,673
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	52,01	0.573	0,669	1,268	1,080	0,686
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,22	52,85	0,585	0,683	1,294	1,103	0,701
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85,27	54,15	0,603	0,704	1,333	1,137	0.722
1,335	36,2	67	45,62	53.22	100,80	85,95	54,58	0,609	0,710	1,346	1.148	0.728
1.340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744
1,345	37,0	69	47,08	54,93	104,04	88,71	56,34	0,633	0,739	1,400	1,193	0,758
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	71	48,57	56,66	107,31	91,51	58,11	0,658	0,768	1,455	1,240	0,788
1,360	38.2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,265	0,803
1,365	38,6	73	50,13	58,48	110,75	94,44	59,98	0,684	0,798	1,513	1,289	0,818
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,98	60,91	0,698	0,814	1,543	1,314	0,835
1,375	39,4	75	51,69	60,30	114,20	97,38	61,85	0,711	0,829	1,573	1,339	0,850
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1,603	1,366	0,868
1,3833	40,0	—	53,08	61,92	117,27	100,00	63,51	0,735	0,857	1,623	1,383	0,879
1,385	40,1	77	53,35	62,24	117,88	100,51	63,84	0,739	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1.395	40.8	79	55,07	64,25	121.68	103,76	65,90	0,768	0,896	1,697	1,447	0,919

Volumgewichte der reinen Salpetersäure bei 15,° nach Lunge und Rey.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddle	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48,5° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48,5° Bé.
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937
1,405	41,6	81	56,92	66,40	125,75	107,24	68,10	0,800	0,933	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	69,23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	83	58,83	68,63	129,98	110,84	70,39	0,832	0,971	1,839	1,568	0,996
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1,600	1,016
1,425	43,1	85	60,84	70,98	134,43	114,63	72,80	0,867	1,011	1,915	1,633	1,037
1,430	43,4	86	61,86	72,17	136,68	116,55	74,02	0,885	1,032	1,955	1,667	1,058
1,435	43,8	87	62,98	73,39	138,99	118,52	75,27	0,903	1,053	1,995	1,701	1,080
1,440	44,1	88	64,01	74,68	141,44	120,61	76,59	0,921	1,075	2,037	1,736	1,103
1,445	44,4	89	65,13	75,98	143,90	122,71	77,93	0,941	1,098	2,080	1,773	1,126
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1,121	2,123	1,810	1,150
1,455	45,1	91	67,38	78,60	148,86	126,94	80,62	0,981	1,144	2,167	1,848	1,173
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,71	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	93	69,79	81,42	154,20	131,49	83,51	1,023	1,193	2,259	1,927	1,224
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,475	46,4	95	72,39	84,45	159,94	136,39	86,62	1,068	1,246	2,360	2,012	1,278
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1,092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,485	47,1	97	75,18	87,70	166,09	141,63	89,95	1,116	1,302	2,466	2,103	1,335
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91,90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	93,95	1,174	1,369	2,593	2,211	1,404
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,501	—	—	81,09	94,60	179,16	152,78	97,03	1,217	1,420	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,50	95,08	180,07	153,55	97,52	1,224	1,428	2,704	2,306	1,465
1,503	—	—	81,91	95,55	180,96	154,31	98,00	1,231	1,436	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,29	96,00	181,81	155,04	98,46	1,238	1,444	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	101	82,63	96,39	182,55	155,67	98,86	1,244	1,451	2,748	2,343	1,488
1,506	—	—	82,94	96,76	183,25	156,27	99,27	1,249	1,457	2,759	2,353	1,494
1,507	—	—	83,26	97,13	183,95	156,86	99,62	1,255	1,464	2,773	2,364	1,502
1,508	48,5	—	83,58	97,50	184,65	157,47	100,00	1,260	1,470	2,784	2,374	1,508
1,509	—	—	83,87	97,84	185,30	158,01	100,35	1,265	1,476	2,795	2,384	1,514
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	1,519
1,511	—	—	84,28	98,32	186,21	158,79	100,84	1,274	1,486	2,814	2,400	1,524
1,512	—	—	84,46	98,53	186,61	159,13	101,06	1,277	1,490	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,63	98,73	186,98	159,45	101,26	1,280	1,494	2,829	2,413	1,532
1,514	—	—	84,78	98,90	187,30	159,72	101,44	1,283	1,497	2,835	2,418	1,535
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	101,61	1,287	1,501	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	85,04	99,21	187,89	160,22	101,75	1,289	1,504	2,848	2,429	1,543
1,517	—	—	85,15	99,34	188,14	160,43	101,89	1,292	1,507	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,26	99,46	188,37	160,63	102,01	1,294	1,510	2,860	2,439	1,549
1,519	—	—	85,35	99,57	188,58	160,81	102,12	1,296	1,512	2,864	2,442	1,551
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

Für Temperaturen von einigen Grad über oder unter 15° sind die folgenden Korrekturen anzubringen:

Volumengewicht	Korrektion für ± 1°	Volumengewicht	Korrektion für ± 1°
1,000—1,020	± 0,0001	1,281—1,300	± 0,0010
1,021—1,040	0,0002	1,301—1,350	0,0011
1,041—1,070	0,0003	1,351—1,365	0,0012
1,071—1,100	0,0004	1,366—1,400	0,0013
1,101—1,130	0,0005	1,401—1,435	0,0014
1,131—1,160	0,0006	1,436—1,490	0,0015
1,161—1,200	0,0007	1,491—1,500	0,0016
1,201—1,245	0,0008	1,501—1,520	0,0017
1,246—1,280	0,0009		

Die rote rauchende Salpetersäure ist eine höchst ätzende Flüssigkeit. Sie entwickelt beim Erwärmen rotbraune Dämpfe von Stickstoffdioxyd. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sie sich erst grün, dann blau (salpetrige Säure) und wird zuletzt farblos. Dabei erwärmt sie sich und entwickelt Stickoxyd. Auf der Haut erzeugt sie gelbe, sehr schmerzhafte und schwierig heilende Wunden. Die Dämpfe der Säure färben Haut und Fingernägel gelb.

Tabelle der Dichteänderung der Salpetersäure mit wechselndem Gehalt an Stickstoffdioxyd (nach Lunge und Marchlewski)[1].

N_2O_4	D.-Aenderung	N_2O_4	D.-Aenderung	N_2O_4	D.-Aenderung
0,25 %	0,00 050	4,50 %	0,02 875	8,75 %	0,05 825
0,50	75	4,75	3 050	9,00	6 000
0,75	0,00 150	5,00	3 225	9,25	1 160
1,00	300	5,25	3 365	9,50	6 325
1,25	475	5,50	3 600	10,00	6 500
1,50	675	5,75	3 775	10,25	6 600
1,75	775	6,00	3 950	10,50	6 975
2,00	0,01 050	6,25	4 175	10,75	7 135
2,25	1 250	6,50	4 300	11,00	7 300
2,50	1 425	6,75	4 475	11,25	7 470
2,75	1 655	7,00	4 650	11,50	7 600
3,00	1 800	7,25	4 720	11,75	7 750
3,25	1 985	7,50	5 000	12,00	7 850
3,50	2 165	7,75	5 165	12,25	8 050
3,75	2 350	8,00	5 325	12,50	8 200
4,00	2 525	8,25	5 500	12,75	8 350
4,25	2 690	8,50	5 660		

[1]) Z. angew. Chem. **1892**, 10.

Um die Dichte der in einer technischen Säure enthaltenen, von Stickstoffdioxyd freien Salpetersäure zu erfahren, bestimmt man durch Titration mit Kaliumpermanganat den Gehalt an Stickstoffdioxyd, ermittelt mit dem Aräometer die Dichte der Flüssigkeit und subtrahiert von dem gefundenen Werte die in obiger Tabelle unter „Dichteänderung" gegebene, dem erhaltenen Prozentgehalt an N_2O_4 entsprechende Zahl.

Prüfung [1]).

1. Prüfung der rohen Salpetersäure:

Nicht flüchtige Verunreinigungen. 5 ccm roher Salpetersäure sollen nach dem Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

2. Prüfung der reinen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20:

Nicht flüchtige Verbindungen. 10 ccm Salpetersäure sollen nach dem Abdampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Schwefelsäure. 10 ccm Salpetersäure werden mit 90 ccm Wasser verdünnt und mit Bariumchloridlösung versetzt; nach zwölfstündigem Stehen soll eine Abscheidung von Bariumsulfat nicht erfolgt sein.

Halogenwasserstoffsäure. 10 ccm Salpetersäure mit 90 ccm Wasser verdünnt, sollen durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Schwermetalle und Erden. 20 ccm Salpetersäure werden mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zufügen von einigen Tropfen Schwefelammonium und Ammoniumoxalatlösung soll weder eine dunkle Farbe noch eine Trübung entstehen.

Jodsäure und Jod. Werden 5 ccm Salpetersäure mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit einem Stückchen metallischem Zink versetzt, so darf eine zugesetzte kleine Menge von Chloroform nach dem Schütteln nicht violett gefärbt werden.

Bei einer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 und 1,153 sind die Prüfungen in gleicher Weise auszuführen, jedoch sollen anstatt 10 ccm Salpetersäure 7,5 ccm bzw. 13 ccm Salpetersäure verwendet werden.

3. Prüfung der rauchenden Salpetersäure:

Die Prüfungen sind, wie oben beschrieben wurde, auszuführen, jedoch sind für 10 ccm Salpetersäure (1,2) 5 ccm rauchende Salpetersäure zu verwenden.

---

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Bemerkungen.

Die wichtigsten Handelsprodukte sind: Rohe Salpetersäure (acidum nitricum crudum); reine Salpetersäure (acidum nitricum purum); rauchende Salpetersäure; rote rauchende Salpetersäure (acidum nitricum fumans; acidum nitroso-nitricum).

Die Salpetersäure ist in Flaschen mit Glasstopfen (Korke werden rasch zerfressen) an einem kühlen, lichtgeschützten Orte aufzubewahren. Die Standflaschen im Laboratorium stelle man auf Untersätze aus Porzellan.

Königswasser.

Salpeter-Salzsäure, Acidum chloro-nitrosum, Aqua regia.

Man mischt 3 Teile konzentrierter Salzsäure mit 1 Teil konzentrierter Salpetersäure. Da sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit beim Aufbewahren ändert, stelle man das Gemisch immer erst vor dem Gebrauche her.

Eigenschaften: Frisch dargestellt ist Königswasser eine farblose Flüssigkeit, welche sich aber schnell gelb färbt, ohne Gas zu entwickeln.

Nitrosylchlorid, NOCl.

Chlorid der salpetrigen Säure.

Nitrosylchlorid wird am zweckmässigsten durch Erwärmen eines Gemisches von Nitrosylschwefelsäure mit Chlornatrium erhalten.

1. Nach Rüst[1]) mengt man in einem 500 ccm fassenden Kolben 127 g Nitrosylschwefelsäure mit 58,5 g durch Erhitzen im Tiegel getrocknetem Chlornatrium, erwärmt auf dem Wasserbade und kondensiert die entstehenden gelben Dämpfe in der für das Stickstoffdioxyd angegebenen Weise (s. Seite 127). Gegen Ende der Reaktion bringt man den Kolben in das Wasserbad und erhöht schliesslich die Temperatur des Bades durch Zugabe von Kochsalz auf etwa 110°.

2. Nach Sudborough und Miller[2]) verfährt man unter Vermeidung der Isolierung der Bleikammerkristalle folgendermassen: Man leitet einen Strom des roten Gases, das aus Kupfer und Salpetersäure oder Arsentrioxyd und Salpetersäure entsteht, in konzentrierte Schwefelsäure. Die roten Gase lässt man vorher durch einen Liebigschen Kühler, an den eine Woulffsche Flasche angeschlossen ist (um mitgerissene Salpetersäure zu entfernen) und durch eine Chlorkalziumröhre (zum Trocknen) streichen. Hat man etwa 8—9 Stunden lang so gereinigtes

[1]) Anleitung z. Darst. anorg. Präp. 1903.

[2]) J. Chem. Soc. **59** (1891) 73.

Gas eingeleitet, so erscheinen kleine Kristalle von Nitrosylschwefelsäure. Man unterbricht nun das Einleiten, da das Nitrosylsulfat in halbflüssiger Form für die weitere Verwendung handlicher ist als das feste. Man mischt die Substanz in einer Wurtzschen Flasche mit scharf getrocknetem Chlornatrium, erwärmt gelinde und trocknet das entstandene gasförmige Nitrosylchlorid, indem man es durch eine Chlorkalziumröhre streichen lässt. Die Kondensation geschieht wie oben.

Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Gas, das sich ziemlich leicht zu einer gelblichroten, bei —5° siedenden Flüssigkeit kondensieren lässt. Unterhalb —60° verdichtet es sich zu blutroten Kristallen. Nitrosylchlorid ist eine sehr beständige Verbindung, die erst gegen 700° zu dissoziieren beginnt. Flüssiges Nitrosylchlorid greift die Haut heftig an.

Nitrosylbromid, NOBr.

Salpetrigsäurebromid.

Man leitet nach Frölich[1]) in 80 g Brom bei einer Anfangstemperatur von 0°, später bei —10° Stickoxydgas bis zur völligen Sättigung ein, wobei sich das Gewicht der Flüssigkeit um etwa 28 g vermehrt. Steigert man, nachdem das Einleiten beendet ist, die Temperatur sehr langsam bis auf 24°, so destilliert Nitrosylbromid über, das man in einer mit Kältemischung umgebenen Vorlage wieder zur Flüssigkeit kondensieren kann.

Eigenschaften: Schwarzbraune Flüssigkeit, welche bei —2° zu sieden beginnt. Die Dämpfe zerfallen sehr leicht in Stickoxyd und Brom. Mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Nitrosylperchlorat, $ClO_4NO \cdot H_2O$.

Nach K. A. Hofmann und v. Zedtwitz[2]) wird die reine, etwa 30proz. Ueberchlorsäure des Handels eingedampft, bis das eingetauchte Thermometer 140° zeigt, und dicke, weisse Dämpfe auftreten. In das zurückgebliebene Gemisch von Mono- und Dihydrat leitet man bei Zimmertemperatur oder bei 0° das aus Natriumnitrit und 68proz. Salpetersäure entwickelte Gasgemenge von Stickoxyd und Stickdioxyd, wobei farblose, doppeltbrechende, dünne Blätter in solcher Masse niederfallen, dass die Flüssigkeit fast erstarrt. Nach dem Absaugen im Platinfiltertiegel wird das Kristallpulver auf porösem Ton über Phosphorpentoxyd in einer Atmosphäre von Stickoxyden ($NO + NO_2$) einige Stunden lang

[1]) Ann. **224** (1884) 272.

[2]) Ber. **42** (1909) 2031.

aufbewahrt und schliesslich im Vakuum völlig getrocknet. Ausbeute: 20—30% der Ueberchlorsäure. Da die Darstellung nur durch die Wasserbildung bei der Reaktion beschränkt wird, kann man durch Eindampfen des Filtrates bis 140° und neuerliches Einleiten von salpetrigen Dämpfen abermals das Nitrosylperchlorat in Menge gewinnen und so schliesslich fast die gesamte Ueberchlorsäure aufarbeiten.

Eigenschaften: Nitrosylperchlorat ist wenig hygroskopisch. Tropft man Wasser auf, so zeigt sich die grünblaue Farbe von Stickstofftrioxyd und es entweicht das braune Gemisch von Stickoxyd und Stickdioxyd. Alkohol und Azeton entflammen unter Verpuffung. Trockener Aether gibt Gasentwicklung, nach einigen Sekunden erfolgt Explosion. Für sich allein ist die Verbindung vollkommen gefahrlos.

Chlorazid, N_3Cl.

Man mischt nach Raschig[1]) eine Lösung von Natriumazid (1 Mol.) mit einer Lösung von Natriumhypochlorit (1 Mol.) und säuert mit Borsäure oder Essigsäure an. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, und entwickelt, wenn sie nicht zu verdünnt ist, Chlorazid als farbloses Gas, welches mit furchtbarer Gewalt und hellem Knall explodiert, wenn es mit einer Flamme oder einem glimmenden Span in Berührung gebracht wird. Zuweilen explodiert die Verbindung auch ohne merklichen äusseren Anlass.

Eigenschaften: Farbloses, ähnlich wie unterchlorige Säure riechendes, äusserst explosives Gas.

Chlorstickstoff, NCl_3.

Chlorstickstoff ist eine wegen ihrer Gefährlichkeit wohl kaum je in grösserem Maßstab präparativ dargestellte Verbindung. Ihre Bildung und Explosivität lässt sich unter Einhaltung der folgenden, von H. Hofer[2]) angegebenen Versuchsanordnung beobachten:

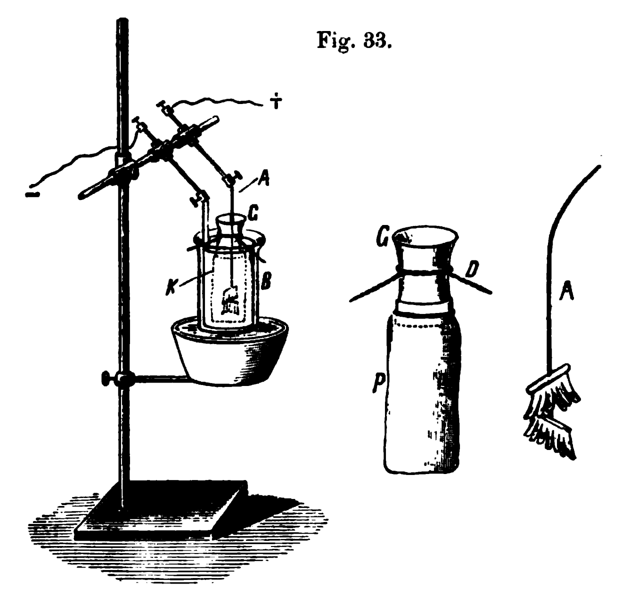
1. In dem auf einem Wasserbade stehenden Becherglas B (Fig. 33) befindet sich in einer Salmiaklösung die aus einem zylindrisch aufgebogenen Bleiblech bestehende Kathode K; von dieser ist durch ein Diaphragma, das in der Nebenfigur noch speziell gezeichnet ist, die Anode A aus Platin getrennt. Dieselbe besteht aus einem Platinblech, das an einem 1,2 mm starken Platindraht befestigt ist und durch Einschneiden und Aufkräuseln eine möglichst ungleichmässige Oberfläche erhalten hat. Um dem am Platinblech sich entwickelnden Chlor mög-

[1]) Ber. **41** (1908) 4194.

[2]) Chem. Ztg. **20** (1896) 478.

lichst Gelegenheit zu geben, mit dem Chlorammonium zu reagieren, soll das Blech bis auf den Boden des Gefässes in die Flüssigkeit tauchen. Das Diaphragma wird aus einem beiderseits offenen Glaszylinder G hergestellt, an welchen ein unten offener Pergamentschlauch P festgebunden ist. Um das Diaphragma in seiner Lage festzuhalten, sind am Glaszylinder drei Drahtstützen D angebracht, die auf den Rand des Becherglases zu liegen kommen. Im Anodenraum überschichtet man die Salmiaklösung mit Terpentinöl, welches den jeweilig gebildeten Chlorstickstoff sofort zersetzt und so die gefährliche Ansammlung grösserer Mengen dieser Verbindung verhütet.

Fig. 33.



Aus Chem. Ztg. 20 (1896).

Was die Grössenverhältnisse des Apparates anlangt, so ist folgendes zu bemerken; das Becherglas B hat eine Weite von 9,5 cm, eine Höhe von 14 cm und einen Rauminhalt von etwa 750 ccm. Die Bleikathode mit einem Umfang von 26 cm besitzt eine Höhe von 11 cm. Bis zu dieser Höhe steht auch die Salmiaklösung. Der Glaszylinder G besitzt eine innere Weite von 6 cm und eine Höhe von 10 cm, das Platinanodenblech eine Grösse von 2,6 × 5,2 cm.

Was Konzentration, Temperatur und Stromstärke anbelangt, so ist es zweckmässig, eine bei 35° gesättigte Salmiaklösung zu benützen, dieselbe während des Versuches auf einer Temperatur von 40° zu halten, und eine Stromstärke von 10—12 Amp. (entsprechend einer Stromdichte ND_{100} = 35—40 Amp.) in Anwendung zu bringen.

Unter diesen Verhältnissen treten sofort nach Stromschluss peletonfeuerähnlich die Detonationen des Chlorstickstoffes ein, und nur selten kommt es vor, dass sich die Terpentinölschicht entzündet. (Einen ev. entstehenden Brand löscht man leicht durch Zuleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes.) Es ist nicht ratsam, den Versuch zu lange fortzusetzen, da sonst doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, dass sich grössere Tropfen Chlorstickstoff am Boden des Gefässes absetzen und gefährliche Explosionen hervorrufen können.

2. Die zweckmässige Bereitung einer Lösung von Chlorstickstoff in Benzol geschieht nach Hentschel[1]) folgendermassen:

5 Liter einer Chlorkalklösung, die auf den Liter 22,5 g wirksames Chlor enthält, bringt man in eine 5-Liter-Stöpselflasche, fügt durch einen langgestielten, in der Mitte der Flüssigkeit mündenden Trichter unter leisem Bewegen derselben soviel 10proz. Salzsäure hinzu, dass eine Probe auf Zusatz von überschüssiger 20proz. Salmiaklösung keine Gasentwicklung mehr erzeugt, wozu gewöhnlich 300 ccm der verdünnten Säure nötig sind, gibt 300 ccm 20proz. Salmiaklösung und nach leisem Bewegen weitere 300 ccm Benzollösung hinzu und schüttelt die verschlossene Flasche sofort eine halbe Minute lang kräftig durch. Bei reichlicher Beleuchtung schützt man den Inhalt der Flasche jetzt durch Verhüllen mit einem schwarzen Tuch, lässt die wässerige Schicht durch einen Heber ab und giesst die Benzollösung durch ein Faltenfilter, auf dessen Grund man etwa 20 g zerkleinertes Chlorkalzium gebracht hat. Man erhält etwa 290 g 10proz. Chlorstickstofflösung, die im Dunkeln aufzubewahren, für den Gebrauch aber besser frisch zu bereiten ist.

Eigenschaften: Wachsgelbes, dünnes Oel vom spez. Gew. 1,653, das an der Luft rasch verdunstet, eigentümlich durchdringend riecht und die Organe angreift. Löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Ausserordentlich explosiv, so dass bei dem Arbeiten mit der Substanz grosse Vorsicht geboten ist (Lederhandschuhe, Drahtmaske).

Jodstickstoff.

Der nach den üblichen Methoden hergestellte Jodstickstoff ist keine einheitliche chemische Verbindung. Die gebräuchlichsten Darstellungsweisen sind die folgenden:

1. Man giesst nach Mallet[2]) eine alkoholische Jodlösung in Wasser und wäscht das entstandene fein verteilte Jod durch mehrmalige Dekantation aus. Dann übergiesst man es bei einer Temperatur von

[1]) Ber. **30** (1897) 2642.

[2]) Chem. News **39** (1879) 257.

höchstens 0° mit konzentriertestem wässerigen Ammoniak, giesst die Flüssigkeit zwei- bis dreimal ab und ersetzt sie durch frisches Ammoniak. Schliesslich wäscht man das entstandene schwarze Pulver wiederholt mit 95proz., dann mit absolutem Alkohol, zuletzt mit Aether und trocknet durch einen kalten Luftstrom.

Wegen der Explosivität der Verbindung ist bei der Darstellung und besonders beim Trocknen grosse Vorsicht geboten.

2. Nach J. Szuhay[1]) setzt man zu einer konzentrierten Jodkaliumlösung so lange Jod, bis die Lösung beinahe damit gesättigt ist. Dann fügt man einen grossen Ueberschuss von wässerigem Ammoniak hinzu. Es bildet sich ein sehr feinpulveriger Niederschlag, welcher dadurch gereinigt wird, dass man ihn mit einer wenigstens 1proz. Natriumsulfatlösung wäscht (reines Wasser wirkt zersetzend).

Eigenschaften: Schwarzbraunes oder schwarzes Pulver, welches, besonders im trockenen Zustande, unter Umständen aber auch im Wasser, äusserst leicht mit lebhafter Detonation explodiert. Das Aufbewahren der trockenen Verbindung unter Glas, wie auch die Darstellung grösserer Quantitäten, ist deshalb unzulässig.

Schwefelstickstoff, N_4S_4.

Nach E. Seitter[2]) leitet man in einen Rundkolben, der eine Mischung von 250 g Schwefeldichlorid und 2 Liter Benzol enthält, Ammoniakgas, welches man durch einen passend angebrachten Gasometer vorher mit Luft verdünnt, um die Einwirkung möglichst langsam und gleichmässig zu gestalten. Der Inhalt des Kolbens wird nach Verlauf von 5 Minuten vollständig schwarz, während aus dem Kolbenhals erst weisse, dann violette, braune und endlich gelbe Dämpfe entweichen und eine beträchtliche Wärmemenge entwickelt wird. Bis zum Eintritt der Schwärzung wird mit Eis gekühlt, dann wird das Einleiten bei Lufttemperatur fortgesetzt. Nach 4—5 Stunden hat der Kolbeninhalt sich wesentlich heller gefärbt und eine schokoladebraune bis orangerote Farbe angenommen; es wird nun das Einleiten unterbrochen. Man presst das breiige Reaktionsprodukt in einem Flanellbeutel aus, was am besten mit Hilfe einer Presse geschieht. Den Rückstand zieht man entweder noch im Soxhletschen Extraktionsapparat[3]) mit Benzol aus, oder behandelt ihn nach dem Trocknen an der Luft mit destilliertem Wasser, welches das Chlorammonium herauslöst und ein

[1]) Ber. **26** (1893) 1933.
[2]) Dissertation München 1897; s. auch R. Schenk, Ann. **290** (1896) **171**.
[3]) Vgl. Ruff und Geisel, Ber. **37** (1904) 1573.

Gemisch von Schwefelstickstoff und Schwefel hinterlässt, das aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wird. Die nach der ersten Methode erhaltenen benzolischen Auszüge werden vereinigt und durch Destillation im Wasserbade vom grössten Teil des Benzols befreit. Beim Erkalten kristallisiert der Schwefelstickstoff in grossen Kristallen aus.

Eigenschaften: Schöne goldgelbe bis orangerote Kristallnadeln, die bei 135° in feinen Kristallen sublimieren, bei 180° zu einer tief dunkelroten Flüssigkeit schmelzen und bei weiterem Erhitzen explodieren. Heftigere Explosion wird durch Schlagen oder Stossen verursacht. An trockener Luft beständig; kochendes Wasser zersetzt die Verbindung unter Bildung von Ammoniak und verschiedenen Säuren des Schwefels.

Stickstoffpentasulfid, N_2S_5.

Nach der Methode von W. Muthmann und A. Clever[1]) lässt sich Stickstoffpentasulfid folgendermassen darstellen:

30 g Schwefelstickstoff werden mit 500 ccm reinstem, zuerst über Aetzkali und dann über Kalomel destilliertem Schwefelkohlenstoff in einem Autoklaven eingeschlossen und im Dampfbade 2 Stunden lang auf 5 Atmosphären Druck gehalten. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtriert, der Schwefelkohlenstoff zum grössten Teil abdestilliert und der Rest durch Eindunsten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird sodann mit ganz wasser- und alkoholfreiem Aether digeriert, der das rote Oel vollkommen auflöst, wenn man ungefähr 500 ccm anwendet. Der grösste Teil des Schwefels bleibt ungelöst zurück. Um den vom Aether gelösten Schwefel abzuscheiden, bringt man den Kolben in eine Kältemischung von —25° und lässt unter häufigem Umschütteln etwa eine Stunde stehen. Dann filtriert man ab und lässt den Aether unter einer grossen Glasglocke verdunsten, unter der sich eine Schale mit Chlorkalzium befindet. Nach dem Verdunsten des Aethers bleiben 8—10 g eines tiefdunkelrot durchsichtigen Oeles zurück, das mit einer dünnen, gelblich opalisierenden Haut überzogen ist; man filtriert durch Papier unter Anwendung der Saugpumpe und erhält so den Körper in reinem Zustande. Die Aufnahme in Aether von —25° usw. muss ev. wiederholt werden. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung in der Kälte scheidet sich der Körper in metallisch glänzenden undurchsichtigen Kristallen ab, welche Jodkristallen sehr ähnlich sind.

Die Abscheidung in dieser Form ist ein Kriterium für die Reinheit der Substanz.

[1]) Z. anorg. Chem. 13 (1897) 200.

Eigenschaften: Stickstoffpentasulfid bildet ein dunkelrotes Oel vom spez. Gew. 1,901 bei 18°, das in einer Kältemischung zu einer kristallinischen, stahlgrauen Masse erstarrt, deren Schmelzpunkt bei + 10—11° liegt. Der Geruch der Substanz ist äusserst intensiv. Die Schleimhäute werden stark angegriffen.

Phosphor, P.

I. Behandlung und Reinigung des Handelsproduktes.

Der Phospohr kommt gewöhnlich in mit Wasser gefüllten, verlöteten Blechbüchsen in Stangenform in den Handel. Häufig sind die Stangen mit einer schwarzen, pulverigen Schicht überzogen, welche vom Metall der Transportgefässe herrührt. Bevor ein solcher Phosphor in Gebrauch genommen wird, ist er mit Wasser, welches $^1/_{20}$ rohe Salpetersäure enthält, einen Tag zu mazerieren und hierauf mit destilliertem Wasser abzuspülen[1]).

Bei längerem Aufbewahren wird der farblose Phosphor gelb. Er lässt sich leicht wieder farblos erhalten[2]):

a) Durch Schmelzen unter Wasser, dem auf 100 Teile Phosphor 3,5 Teile Kaliumdichromat und 3,5 Teile Schwefelsäure zugesetzt sind.

b) Durch Digerieren mit sehr verdünnter Salpetersäure in einem Kolben, der mit einem in Wasser tauchenden Gasableitungsrohr versehen ist. Oder

c) mit verdünntem Chlorwasser.

In neuerer Zeit erhält man den Phosphor im Handel durch das elektro-thermische Verfahren in fast ganz reinem Zustande, auch frei von Arsen, während die älteren Phosphorpräparate meist gegen 2% Arsen enthalten. Durch Lösen in Schwefelkohlenstoff und Ausfällen mit Chloroform lässt sich Phosphor von dieser Verunreinigung nicht befreien. Dagegen erhält man ein völlig arsenfreies Produkt, wenn man den Phosphor zweimal im Wasserdampfstrom destilliert. Man verfährt wegen der Brennbarkeit und Flüchtigkeit der Substanz folgendermassen[3]): Man bringt in einen Kolben von 3—4 Liter Inhalt 100 g käuflichen gelben Phosphor und etwa $^1/_2$ Liter Wasser. Der Kolben wird verbunden mit einem Dampferzeuger, einem Kohlensäureapparat und einem Kühler, an welch letzterem ein Vorstoss angebracht ist, der

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II, 220.
[2]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893.
[3]) E. Nölting und W. Feuerstein, Ber. **33** (1900) 2684.

in einem zum Teil mit Wasser gefüllten Kolben unter der Oberfläche des Wassers mündet. Das Wasser des letzteren Gefässes wird auf 30° erwärmt und die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure ausgetrieben; dann leitet man Dampf in den Kolben, so dass der Inhalt desselben sich fortwährend in wallendem Sieden befindet; während der ganzen Dauer der Operation leitet man einen langsamen Kohlensäurestrom durch den Apparat. Der Phosphor geht mit den Wasserdämpfen in Form farbloser, stark lichtbrechender Tropfen über, die auf den Boden des Rezipienten fallen und dort nach einiger Zeit erstarren. Das übergegangene Wasser hebert man von Zeit zu Zeit ab. In 8 Stunden treibt man etwa 50 g Phosphor über. Sollte das Produkt nach der ersten Destillation noch eine Spur Arsen zeigen, so liefert eine zweite Destillation ein absolut reines Produkt.

Eigenschaften: Der sog. gewöhnliche farblose Phosphor ist in Wasser spurenweise löslich, auch in Alkohol und Glyzerin nur wenig, viel mehr in Aether, Benzol, Terpentinöl und fetten Oelen[1]), leicht löslich in Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff. Von diesen letzteren vermag 1 Teil 18 Teile Phosphor zu lösen. Er ist mit Wasserdämpfen bei 100° leicht flüchtig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 44,5°, sein Siedepunkt bei 290°. An der Luft entzündet er sich schon bei 60°.

II. Darstellung von granuliertem, gelbem Phosphor.

1. Fein verteilten granulierten Phosphor erhält man nach einer Vorschrift von Michaelis[2]) leicht in folgender Weise: Man übergiesst Phosphorstückchen mit warmem Wasser oder einer wässerigen Harnstofflösung in einer starkwandigen Glasflasche, verschliesst diese und schüttelt sie (am besten unter Anwendung einer Schüttelmaschine) so lange, bis der geschmolzene Phosphor erstarrt ist. Man erhält so den Phosphor in Form von mehr oder weniger kleinen Kügelchen.

2. Granulierten Phosphor erhält man auch, wenn Phosphor in Weingeist von 36° Bé. geschmolzen und so lange geschüttelt wird, bis er erstarrt.

3. Nach Böttger erhält man ihn am feinsten granuliert, wenn man einen hohen, 1 Zoll weiten Zylinder mit frischem Menschenharn zur Hälfte füllt, erhitzt, bis der Phosphor geschmolzen ist, diesen mittels eines Quirles 2 Minuten gut verrührt und dann unter fortwährendem Quirlen den übrigen Raum mit kaltem Wasser füllt. Das erhaltene Phosphorpulver wird nach dem Abgiessen der Flüssigkeit mit Wasser gewaschen.

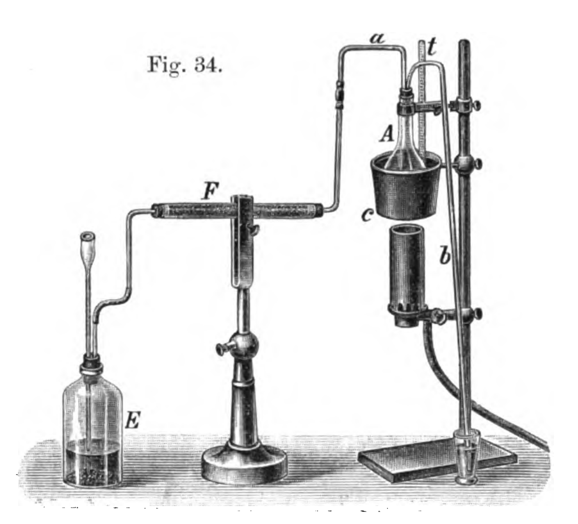
---

[1]) Ber. **47** (1914) 2805.
[2]) Ann. **310** (1900) 56.

III. Darstellung von rotem Phosphor.

Durch Erhitzen von Phosphor auf 250°.

Um kleinere Mengen roten Phosphors darzustellen, bedient man sich des in der Fig. 34 abgebildeten Apparates[1]). Man bringt in die im Oelbad c befindliche Flasche A trockenen Phosphor, steckt durch ihren zweimal durchbohrten Kork eine zweischenkelig gebogene Glasröhre b, deren einer Schenkel 75 cm lang ist und am anderen Ende in Quecksilber taucht; in der anderen Oeffnung des Korkes befindet sich die gebogene Glasröhre a, die man mit einem Chlorkalziumrohr F und dieses mit einer Gasentwicklungsflasche E verbindet. In die Flasche E bringt man Marmorstücke und Wasser; dann wird durch das in ihrem Kork befestigte und fast bis auf den Boden reichende Trichterrohr Salzsäure in kleinen Mengen gegossen, wobei das sich entwickelnde Kohlendioyd, durch das Chlorkalziumrohr streichend, vollständig getrocknet in die Flasche A kommt, hier die Luft mitführt und durch das Quecksilber entweicht. Ist auf diese Weise die Luft in der Flasche A durch Kohlensäure verdrängt, so schmilzt man die Röhre a an einer Stelle ab, erhitzt das Oelbad c, dessen Temperatur mittels eines darin steckenden Thermometers A reguliert werden kann; erhält man den in der Flasche A schmelzenden Phosphor 30—40 Stunden hindurch bei 250—260°, so geht er fast ganz in die rote Modifikation über.



Aus Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. VII.

Eigenschaften: Der rote Phosphor unterscheidet sich von dem weissen durch seine Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln, durch seine Härte (3,5), chemische Indifferenz gegen Natronlauge sowie durch hohe Entzündungstemperatur von 430—440° für die reinsten Sorten (Stock), während die weniger reinen Handelssorten an der Luft bei 260° sich entzünden. Roter Phosphor leuchtet im Dunkeln nicht und ist ungiftig.

[1]) Muspratt, Band 7 (1900) 38.

IV. Darstellung von hellrotem Phosphor.

1. Nach Schenk durch Erhitzen einer Lösung von gewöhnlichem Phosphor in Phosphorbromür[1]).

Erhitzt man eine Lösung von 100 g weissem Phosphor in 1 kg Phosphorbromür am Rückflusskühler auf einem Sandbade 10 Stunden zum Sieden, so erhält man eine nahezu vollständige Ueberführung des weissen Phosphors in die hellrote Form. Durch Absaugen auf dem Saugfilter und mehrmaliges Auskochen des Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff lassen sich Lösungsmittel und kleine Reste von unverändertem, weissem Phosphor entfernen. Nach der Filtration bleibt auf dem Filter ein hochrotes Pulver.

Aus 100 g weissem Phosphor gewinnt man durchschnittlich 130 g des roten Produktes. Das Plus besteht aus Phosphorbromür (eine kleine Probe in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und mit etwas Silbernitrat versetzt, gibt eine starke Bromsilberfällung). Dieses Phosphorbromür ist beim Auskochen mit indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff nicht zu entfernen. auch rauchen die Präparate trotz des Phosphorbromürgehaltes an feuchter Luft nicht. Die Entfernung gelingt erst durch Auskochen mit Wasser; die allerletzten Reste zu beseitigen hält aber äusserst schwer.

2. Aus Phosphorbromid und Quecksilber: Man erhitzt nach L. Wolf[2]) in einem Einschmelzrohr 55 g Quecksilber und 51 g Phosphortribromid (beide möglichst rein und trocken) 2 Tage unter stetem Schütteln zuerst auf 100°, wobei man dafür sorgt, dass das Quecksilber sich nicht in der Spitze des Rohres festsetzt. Darauf erhitzt man die Röhre einen Tag im Ofen auf 130° und steigert am nächsten Tag die Temperatur bis 170°. Das erhaltene Produkt wird vorsichtig zerkleinert, 6mal im Extraktionsapparat je 2 Stunden mit absolutem Aether extrahiert und nach dem Trocknen 1—2mal zum Heraussublimieren des entstandenen Quecksilberbromides in einer trockenen, sauerstoffreien Kohlensäureatmosphäre im Vakuum erhitzt. Es bleibt eine Substanz mit etwa 87% Phosphor zurück, ausserdem enthält sie noch Quecksilber und Brom in Form von Quecksilberbromür und -bromid. Dieses Produkt bringt man nun von neuem in ein Bombenrohr, fügt auf ungefähr 2 g Substanz zwei Tropfen Phosphortribromid bei und schmilzt nach dem Evakuieren zu. Das etwa 0,5 m lange Rohr wird mit dem Ende, in dem die Substanz sitzt, in einen Ofen gebracht, während $^1/_3$ des Rohres aus dem Ofen heraussteht. Man erhitzt während eines Tages vorsichtig auf 220—240° und lässt abkühlen. In der Spitze des Rohres

[1]) R. Schenk, Ber. **36** (1903) 979.

[2]) Ber. **48** (1915) 1272.

setzt sich das neuerdings gebildete Quecksilberbromid in schönen Kristallen ab. Das Reaktionsprodukt wird in einem Extraktionsapparat durch 6stündiges Waschen bei 3maligem Aetherwechsel von überschüssigem Phosphortribromid befreit und in einer Kohlensäureatmosphäre bei 25—30 mm Druck und 250° das noch anhaftende Quecksilberbromid abdestilliert. In der Retorte bleibt ein schwarzbraunes Produkt zurück, das beim Abkühlen eine zinnoberrote Farbe annimmt. Erhält man kein hochprozentiges Produkt, so muss das zuletzt erhaltene von neuem mit etwas Phosphortribromid eingeschmolzen und das angegebene Verfahren wiederholt werden.

V. Darstellung von metallischem, kristallisiertem Phosphor[1]).

Man füllt eine schwer schmelzbare, weite, an einem Ende geschlossene Glasröhre, die am anderen Ende verengt ist, unter ständigem Einleiten von Kohlendioxyd zu $^1/_4$ mit gewöhnlichem Phosphor, zu $^3/_4$ mit Stücken Blei (am besten mit solchen, die schon zu einer Operation gedient haben und dadurch schwer schmelzbar geworden sind, so dass sie bei nicht zu starker Glühhitze nur erweichen und nicht schmelzen). Nachdem man mit der Luftpumpe Gas und anhängendes Wasser entfernt hat, wird vor dem Gebläse geschlossen, das Glasrohr in ein weiteres, eisernes Rohr gebracht und der Zwischenraum mit Magnesiumoxyd ausgefüllt. Man erhitzt unter allmählicher Steigerung der Hitze 8—10 Stunden auf mässige Rotglut und dreht während der ersten Stunde das Rohr, um Sublimation des Phosphors auf einen Punkt zu vermeiden, lässt es aber dann in derselben Lage. Das Blei löst den Phosphor und lässt ihn an seiner Oberfläche auskristallisieren; die im Innern des Bleis vorhandenen Kristalle von Phosphor werden durch Lösen des Metalles in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,1 erhalten.

Die Kristalle werden zur Entfernung von noch anhaftendem Blei und Bleioxyd mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Völlig frei von Blei sind sie nicht zu erhalten.

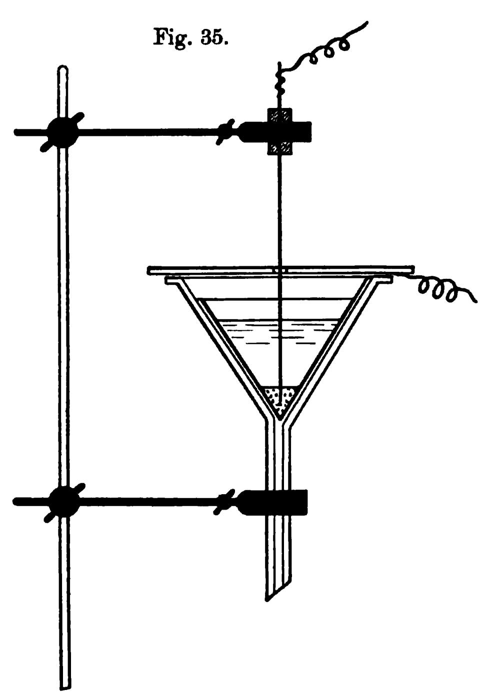
VI. Darstellung von kolloidem Phosphor.

Zur Darstellung kolloiden Phosphors bedient man sich nach The Svedberg[2]) folgenden Apparates (Fig. 35): In einen Glastrichter mit plangeschliffenem oberen Rande ist ein konisches Aluminiumgefäss eingesetzt, das mit rotem Phosphor und Isobutylalkohol beschickt wird. Den Trichter bedeckt man mit einer Glasscheibe, in deren Mitte ein Loch zur Einführung eines Aluminiumdrahtes gebohrt ist. Mittels des Trichterrohres kann der Apparat gut isoliert und befestigt werden.

[1]) Hittorf, Pogg. **126**, 193.
[2]) Herstellung koll. Lsgg. anorg. Stoffe, 1909, S. 490.

Aluminiumgefäss und Aluminiumdraht werden mit der Elektrizitätsquelle verbunden; dann wird ein Funkenspiel im Innern der Flüssigkeit hergestellt. Dabei wird zweckmässig der Aluminiumdraht zur Erde abgeleitet, um eine bequeme Einstellung mit ungeschützter Hand zu gestatten. Die entstehende kolloide Lösung ist im durchfallenden Lichte fast farblos (schwach gelblich), im reflektierten fleischrot.

Fig. 35.



Aus Svedberg, Herstellung kolloidaler Lösungen.

Ein Sol des roten Phosphors kann man nach einer Vorschrift von Lottermoser [1]) sehr schön beobachten, wenn man weissen Phosphor mit Bromphosphor im zugeschmolzenen Rohr kurze Zeit auf etwa 150° erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst intensiv gelb, ist aber völlig durchsichtig; die gelbe Färbung rührt von kolloidal gelöstem Phosphor her, der sich bei weiterem Erwärmen als hellrotes Oel absetzt.

Eine kolloide Lösung von Phosphor erhält man auch [2]) durch schnelles Eingiessen von 5—25 ccm einer bei Siedetemperatur gesättigten alkoholischen Lösung von Phosphor in 1 Liter kalten Wassers und energisches Durchmischen dieser Flüssigkeiten. Je nach der Menge der zugesetzten alkoholischen Lösung erhält man feindisperse bis ziemlich grobdisperse Suspensionslösungen.

Bei Phosphorvergiftungen sind Magenausspülungen am Platze. Man gebe ferner bis zur Ankunft des Arztes schwarzen Kaffee, lege Senfteig um und reibe mit Kampferspiritus ein. Fette und Milch dürfen nicht gegeben werden.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, PH_3.

Phosphin.

I. Darstellung eines selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgemisches.

Ein selbstentzündliches Gemisch von Phosphorwasserstoffen, das seine Selbstentzündlichkeit der Gegenwart flüssigen Phosphorwasser-

[1]) Abegg, Handbuch d. anorg. Chem. III, 389.
[2]) P. von Weimarn und B. Malyschew, C.-B. 1910, II, 271.

stoffes verdankt, erhält man durch Erhitzen von gelbem Phosphor mit wässerigen Alkalien[1]). Man verfährt nach Arendt[2]) folgendermassen:

Man füllt eine tubulierte Retorte höchstens bis zur Hälfte mit verdünnter Kalilauge, bringt durch den Tubus erbsengrosse Stücke gelben Phosphors hinzu, verschliesst denselben durch einen, mit Gaseinleitungsrohr versehenen Kork, schiebt einen Quetschhahn über das Rohr und verbindet es mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat (bei Anwendung eines Kippschen Apparates bleibt der Quetschhahn fort). Der Hals der Retorte wird mit einem wenigstens 5 mm weiten, unten etwas umgebogenen Gasableitungsrohr verschlossen, das in eine flache Schale mit Wasser taucht.

Sobald die Luft durch den Wasserstoff vertrieben ist, wird der Hahn des Kippschen Apparates verschlossen (resp. man wartet so lange, bis die Säure in dem Gasentwicklungsapparat erschöpft ist, von der daher nicht zu viel anzuwenden ist) und die Retorte vorsichtig erwärmt.

Wenn die Flüssigkeit warm ist und der Phosphor schmilzt, beginnt die Gasentwicklung und die Blasen entzünden sich, sobald der Wasserstoff vertrieben ist, an der Luft mit voluminöser, stark leuchtender Flamme, aus der sich ein im Aufsteigen immer grösser werdender Rauchring erhebt.

Der Versuch ist nur dann gefahrlos, wenn das Erhitzen vorsichtig und ganz gelinde ausgeführt wird; die Blasen sollen zwar langsam aufeinander folgen, dagegen darf die Gasentwicklung nicht völlig aufhören (s. w. u.), da sonst das Wasser aus der Wanne zurücksteigt und, wenn die Schicht über dem Ausströmungsrohr nicht hoch genug ist, Luft in den Apparat dringt, die eine Explosion hervorrufen würde!

Um den Versuch zu beendigen, setze man den Wasserstoffstrom mit mässiger Geschwindigkeit in Gang (man giesse bei geschlossenem Quetschhahn etwas Säure in die Gasentbindungsflasche) und vertreibe den Phosphorwasserstoff aus allen Teilen des Apparates (Luft darf unter keinen Umständen hierbei mit eintreten).

Erst wenn der Phosphor völlig erstarrt ist, darf der Apparat auseinander genommen werden. Der Phosphor ist nach Beendigung des Versuches zu waschen, da sonst — zumal im Sommer — sich Phosphorwasserstoff bildet.

---

[1]) Gengembre, Crells Ann. 1789, **1**, 450; H. Rose, Pogg. **6**, 199; **8**, 191 **14**, 183; **24**, 109, 295; **32**, 467; **46**, 633.

[2]) Technik der anorg. Experimentalchemie, 1910, S. 829.

Eigenschaften: Der nicht entzündliche Phosphorwasserstoff entflammt, sobald er mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure zusammengebracht wird; von Silbernitrat- oder Chlorkalklösung wird das Gas vollständig absorbiert[1]).

II. Darstellung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

1. Man verfährt wie bei I. und entfernt den selbstentzündlichen Anteil.

Um dem Gase seinen Gehalt an selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff P_2H_4 zu nehmen, verbindet man den Hals der Retorte mit dem Gaseinleitungsrohr einer, mit starker Salzsäure zur Hälfte gefüllten Woulffschen (oder Wasch-) Flasche, deren Gasableitungsrohr durch einen Kautschukschlauch in eine pneumatische Wanne geführt wird, in welcher auf der Brücke ein umgestülpter, mit Wasser gefüllter Zylinder steht. Man verdrängt nun wie oben die Luft mit Wasserstoff aus dem Apparat, erwärmt die Retorte und leitet das Gas erst in ein mit Wasser gefülltes Gefäss, dessen Inhalt etwa dem, von Flüssigkeit freien Inhalt der Retorte und Waschflasche entspricht, und erst dann, nachdem man annehmen kann, dass der Wasserstoff vertrieben ist, in den mit Wasser gefüllten Zylinder.

Auch durch Waschen mit alkoholischer Kalilauge lässt sich der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff entfernen.

Nach Dumas[2]) enthält das aus Phosphor und Kalilauge entwickelte Gas immer 62,5 Vol.-% Wasserstoff; nach v. Hofmann enthält es bei Anwendung von mässig konzentrierter Kalilauge 85 Vol.-% Wasserstoff, von konzentrierter 65—70 Vol.-% und von alkoholischer 55 Vol.-%.

2. Ganz reines Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Zersetzung von Phosphoniumjodid mit Wasser oder verdünnter Kalilauge.

Lässt man Wasser oder Lauge direkt auf Phosphoniumjodid tropfen, so bewirkt jeder einzelne Tropfen eine heftige Gasentwicklung. Um einen ruhigen, gleichmässigen Gasstrom zu erhalten, verfährt man vorteilhaft nach J. Messinger und C. Engels[3]) folgendermassen: Man lässt gewöhnlichen, feuchten Aether des Handels auf Phosphoniumjodid einwirken. Derselbe ist hinreichend wasserhaltig, um in einem Kolben mit etwa 5 g Phosphoniumjodid eine stundenlange Entwicklung hervorzurufen. Sobald der Feuchtigkeitsgehalt des Aethers abnimmt, verlangsamt sich der Gasstrom. Durch Hinzufügen eines Tropfens Wasser beginnt die Entwicklung von neuem. Um Verlust an Phosphoniumjodid zu vermeiden, leitet man die Zersetzung mit geringen Mengen

[1]) Ber. **4** (1871) 202.

[2]) Ann. Chim. **31**, 113.

[3]) Ber. **21** (1888) 326.

Substanz ein und fügt nach und nach frisches Phosphoniumjodid hinzu. Man kann dabei auch einen kleinen Kippschen Apparat verwenden.

Mittels verdünnter Kalilauge lässt sich Phosphoniumjodid in folgender Weise zersetzen: Man bringt das Salz in erbsengrossen Stücken, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, in ein kleines Standgefäss, dessen doppelt durchbohrter Kautschukstopfen ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn, sowie ein Gasentbindungsrohr trägt. Lässt man tropfenweise die verdünnte Kalilauge einfliessen, so erhält man ohne Temperaturerhöhung einen regelmässigen Strom PH_3. Lässt man jedoch die Kalilauge nicht langsam genug fliessen, so kann sich auch etwas selbstentzündliches Gas bilden.

7,3 g Jodphosphonium liefern etwa 1 Liter PH_3 [Hofmann[1]), Rammelsberg[2])].

Eigenschaften: Farbloses, unangenehm nach faulen Fischen riechendes, äusserst giftiges Gas. Entzündet sich beim Erwärmen auf 149° an der Luft. Durch Beimengung von flüssigem Phosphorwasserstoff (schon in Mengen von $^1/_{500}$) wird es selbstentzündlich; Zusatz von sehr geringen Mengen salpetriger Säure wirkt ebenso. Sdp. —86,2°, Schmp. —133°.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4.

Man zersetzt nach Thénard[3]) Phosphorkalzium mit Wasser. Dies geschieht am besten nach folgender Vorschrift von Gattermann und Hausknecht[4]): Man füllt eine dreifach tubulierte Woulffsche Flasche zu $^2/_3$ ihres Volumens mit Wasser. Durch den einen Tubus führt eine Glasröhre, welche zum Einleiten von Wasserstoff dient, und dicht unter dem Wasserspiegel mündet. Der mittlere Tubus trägt ein Trichterrohr, welches ungefähr 3 cm unter der Oberfläche des Wassers endigt, einen Durchmesser von 15 mm hat und zum Eintragen des Phosphorkalziums bestimmt ist. Der dritte Tubus trägt ein kurzschenkeliges, rechtwinkelig gebogenes Ableitungsrohr. Aus diesem Entwicklungsgefässe treten die Gase nicht sofort in die Kondensationsvorrichtung, sondern sie passieren zunächst ein leeres Reagenzrohr, in welchem sich ein grosser Teil der mitgerissenen Wasserdämpfe kondensiert. Dann folgt das eigentliche Kondensationsgefäss (s. Fig. 36), welches aus einem oberen weiteren Teile, zur Aufnahme des Korkes bestimmt, und aus einem unteren Teile, worin sich später der flüssige

[1]) Ber. **4** (1871) 201; **6** (1873) 88.
[2]) Ann. **155** (269).
[3]) Ann. Chim. (3) **14**, 5.
[4]) Ber. **23** (1890) 1174.

Phosphorwasserstoff ansammelt, besteht. Dieses Kondensationsgefäss steht mittels eines doppelt durchbohrten Korkes in Verbindung mit zwei rechtwinkelig gebogenen, unten schräg abgeschliffenen Glasröhren, von denen die eine die Gase zuführt, die andere ableitet, und welche gleichzeitig als Kühler wirken. Dieses Kondensationsgefäss samt Röhren umgibt man in einem grossen Glaszylinder mit kaltem Wasser, in dessen oberen Schichten eine etwa 10 cm hohe Schicht von Eisstücken sich befindet. Diese Kühlung genügt einerseits vollständig, um den grössten Teil des Phosphorwasserstoffes zu kondensieren, und gestattet andererseits auch eine genaue Verfolgung der Vorgänge im Inneren des Apparates.

Fig. 36.

Aus Ber. d. d. chem. Ges., 23 (1890).

Man stellt nun die mit ungefähr $1^1/_2$ Liter kalten Wassers gefüllte Entwicklungsflasche auf ein noch nicht angeheiztes Wasserbad und verbindet dieselbe mit den Kondensationsapparaten; nun leitet man einen lebhaften Wasserstoffstrom durch den Apparat und erwärmt, sobald die Luft verdrängt ist, das Wasserbad auf 60° und erhält es während der Arbeit auf dieser Temperatur.

Inzwischen hat man das bereitete Phosphorkalzium [1] (s. dort) zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, welche mittels eines Löffels in Portionen von 2 g durch die in dem mittleren Tubus befindliche Röhre in das Wasser eingetragen werden, nachdem man den Wasserstoffstrom abgestellt hat. Bleiben etwa die Stückchen von Phosphorkalzium in der Röhre hängen, so stösst man sie mittels eines Eisendrahtes hinunter. Die Eintragung von Phosphorkalzium darf nicht zu langsam erfolgen, damit die Gase der zersetzenden, höheren Temperatur des Entwicklungsgefässes möglichst schnell entzogen werden. Am zweckmässigsten gibt man 50 g Phosphorkalzium im Laufe von 15—20 Minuten in regelmässigen Zwischenräumen hinzu.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei —20° noch nicht fest wird und bei 30—40° unter Zersetzung sich zu verflüchtigen scheint. Bei vorsichtigem Erhitzen destilliert sie unzersetzt, bei schnellem Erhitzen tritt Zersetzung ein. An der Luft erfolgt sofort Entzündung. Beim Leiten durch Salzsäure verliert er die Selbstentzündlichkeit.

---

[1] Compt. rend. **148** (1909) 167.

Mit flüssigem Phosphorwasserstoff gefüllte Röhren dürfen nicht längere Zeit aufbewahrt werden, da Zersetzung desselben in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff eintritt; schon bei Mengen von 0,2 g können äusserst heftige Explosionen erfolgen.

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 oder $P_{12}H_6$.

Man benützt nach Stock, Böttcher und Lenger[1]) folgenden Apparat: In den Hals einer schiefgestellten Saugflasche von 3 Liter Inhalt, die zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt und in einem Wasserbade von 60° erwärmt wird, ist in einem durchbohrten Gummistopfen ein 30 cm langes, etwa 18 mm weites Glasrohr so eingesetzt, dass sein unteres, schräg abgeschliffenes Ende in das Wasser taucht. Durch dieses Rohr wird das Phosphorkalzium zugegeben. Der entweichende Phosphorwasserstoff kommt aus dem Ansatzrohr der Saugflasche zunächst in ein mittels eines 10 cm langen Kühlers kalt gehaltenes Glasrohr, wo er die Hauptmenge seiner Feuchtigkeit abgibt, und passiert dann drei mit gekörntem (in etwa Erbsengrösse) und gesiebtem Kalziumchlorid gefüllte Rohre von je 45 cm Länge und 25 mm Weite. An diese schliesst sich noch eine Waschflasche an, die soviel konzentrierte Salzsäure enthält, dass das Gaseinleitungsrohr gerade darin eintaucht; das Ableitungsrohr steht mit dem Abzuge in Verbindung. Das Kalziumchlorid, von dem man für einen Versuch 200—250 g braucht, prüft man zunächst, indem man 50 g in verdünnter Salzsäure auflöst. Hinterlässt es dabei einen Rückstand, so muss es erst gereinigt werden. Man löst es zu diesem Zwecke in schwach salzsaurem Wasser, dampft die filtrierte Lösung in einer Quarzschale ein und kalziniert den Rückstand in derselben Schale mittels eines Dreibrenners. Durch gleichzeitiges Umrühren mit einem Porzellanspatel kann man dem Produkt leicht die gewünschte Korngrösse geben. Bevor man die drei Rohre mit Chlorkalzium füllt, legt man auf die Gummistopfen,

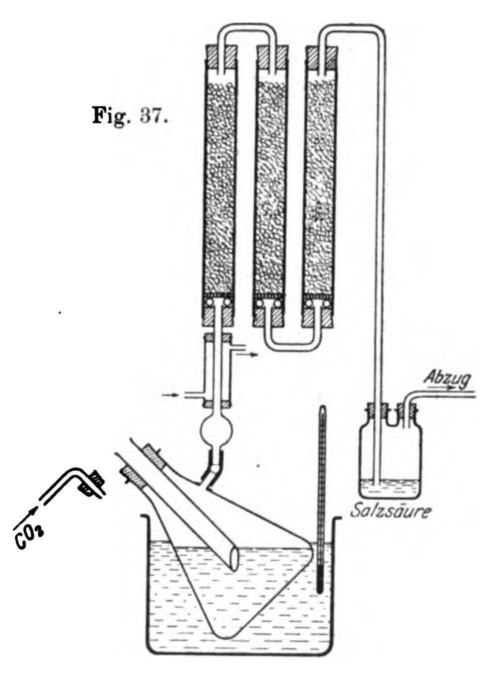


Fig. 37.

[1]) Ber. **42** (1909) 2839; s. auch Ber. **36** (1903) 990.

welche sie an den unteren Enden verschliessen, Glasringe und darauf Porzellansiebplatten. Die Chlorkalziumrohre werden zur Fernhaltung hellen Tageslichtes mit Schutzhülsen aus Papier umgeben, die man zweckmässig aus zwei Teilen anfertigt, damit man sich durch Verschieben der oberen oder unteren Hälfte jederzeit vom Fortschreiten der Reaktion überzeugen kann.

Ehe man mit der Zersetzung des Phosphorkalziums[1]) beginnt. füllt man den Apparat vom offenen Rohr im Halse der Saugflasche aus mit Kohlendioxyd. Dann wirft man die etwa 1 cm dicken Phosphorkalziumstücke einzeln durch dieses Rohr in das Wasser hinein, so dass die Phosphorwasserstoffentwicklung, deren Stärke in der Salzsäurewaschflasche zu erkennen ist, schnell und gleichmässig vor sich geht; 1 kg Phosphorkalzium lässt sich in etwa 6 Stunden verarbeiten. Man hält einen Glasstab bereit, um den Phosphorkalziumstücken, die nicht sofort aus dem Einfüllrohr in die Saugflasche gleiten, nachzuhelfen, was besonders gegen Ende der Operation nötig ist, wenn die Flüssigkeit infolge Schlammbildung ihre Beweglichkeit verloren hat. Es ist dann auch nicht zu vermeiden, dass am oberen Ende des Rohres gelegentlich eine Phosphorwasserstofflamme erscheint. Man erstickt sie, indem man das Rohr schnell verschliesst und einen langsamen Kohlendioxydstrom hindurchleitet.

Der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff scheidet bei der Berührung mit dem Kalziumchlorid sofort reinen gelben Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ ab. Seine Bildung bleibt zunächst auf das erste Kalziumchloridrohr beschränkt, erfolgt dann auch allmählich in den beiden folgenden Rohren und in der Salzsäurewaschflasche. Wenn in dieser grössere Mengen entstehen, so ist es ein Zeichen, dass die Wirksamkeit des Chlorkalziums nachlässt und der Versuch zu unterbrechen ist. Die Massen Phosphin, welche den Apparat verlassen, leitet man am besten mittels eines langen Glasrohres direkt in den Abzugskanal in die unmittelbare Nähe der Heizflamme, damit sie durch Verbrennung unschädlich gemacht werden.

Ist alles Phosphorkalzium zersetzt, so füllt man den Apparat wieder mit Kohlendioxyd und nimmt ihn auseinander. Während man das letzte Kalziumchloridrohr aufhebt, um es bei der nächsten Darstellung als erstes zu verwenden (es enthält meist so wenig Phosphorwasserstoff, dass sich die sofortige Verarbeitung seiner Füllung nicht lohnt), schüttelt den Inhalt der beiden anderen in kleinen Portionen in etwa 500 ccm verdünnte Salzsäure hinein, die auf 0° abgekühlt und

[1]) Zu beziehen von der Fa. Königswerter u. Ebell in Linden vor Hannover. Reines Kalziumphosphid aus Phosphor und metallischem Kalzium gewonnen, ist für diesen Zweck unbrauchbar.

andauernd kräftig gerührt wird. Erwärmung muss durchaus vermieden werden; ferner ist hiebei und bei den folgenden Operationen direktes Sonnenlicht auszuschliessen. Nachdem alles Chlorkalzium in Lösung gegangen ist, hebert man — der Phosphorwasserstoff schwimmt grösstenteils auf der Flüssigkeit — die Lösung möglichst ab und wäscht den Phosphorwasserstoff wiederholt mit eiskaltem Wasser aus, indem man ihn jedesmal zunächst etwa 5 Minuten lang darin aufrührt. Schliesslich wäscht man ihn noch je einmal mit (bei hoher Aussentemperatur ebenfalls gekühltem) Alkohol und mit über Natrium frisch destilliertem Aether aus; dabei entstehen weisslichgelbe kolloide Lösungen, deren Gehalt an Phosphorwasserstoff aber nur gering ist. Die Benützung einer schnellaufenden Zentrifuge ist bei dieser Reinigung sehr vorteilhaft; in Ermangelung derselben filtriert man den Phosphorwasserstoff in einer Nutsche ab.

Das Produkt wird im Vakuumexsikkator je 12 Stunden lang über Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann sofort in ein fest zu verschliessendes braunes Glasgefäss gefüllt, das man im gewöhnlichen Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Das Trocknen der Substanz wird am besten im Eisschrank vorgenommen; bei Zimmertemperatur erfährt sie leicht eine plötzliche teilweise Zersetzung, indem sich einzelne Partien unter Entwicklung von PH_3 rot färben und zusammensintern. Ist das Material einmal trocken, so tritt dies nicht mehr ein. Wesentlich länger als 24 Stunden lasse man den Phosphorwasserstoff nicht im Vakuum, da er gasförmigen Phosphorwasserstoff abspaltet. 1 kg Phosphorkalzium liefert etwa 8 g Phosphorwasserstoff.

Eigenschaften: Geruch- und geschmackloses Pulver von hellgelber Farbe, unlöslich in Wasser und Alkohol. Der Entzündungspunkt liegt bei 200°.

Phosphorsuboxyd, P_4O.

(Phosphoroxydul).

1. Aus Phosphor.

Zur Darstellung grösserer Mengen wendet man nach Michaelis und Pitsch[1]) am besten granulierten Phosphor an (s. Seite 168). Man bringt den unter Wasser befindlichen, fein verteilten Phosphor in mehrere kleine Kölbchen, giesst das überstehende Wasser ab, spült den Phosphor zweimal mit 95proz. Alkohol ab und übergiesst ihn dann mit einer Mischung von 1 Vol. 10proz. Natronlauge und 2 Vol. Alkohol. Es beginnt alsbald eine Gasentwicklung, indem sich gleichzeitig vom

[1]) Ann. **310** (1900) 45; **314** (1901) 259; **325** (1902) 361.

Phosphor aus rote Schlieren bilden, die beim Umschütteln die ganze Flüssigkeit rot färben. Sobald die Farbe eine sattrote geworden ist, was nach 5—8 Minuten der Fall zu sein pflegt, giesst man die Lösung ab und filtriert sie in überschüssige verdünnte Salzsäure. Der Phosphor, der sich allmählich dunkel färbt, wird von neuem mit dem alkalischen Gemisch übergossen und die Operation so oft wiederholt, bis man genug Phosphorsuboxyd erhalten hat.

Beim Einfiltrieren der dunkelroten Lösung in die Salzsäure scheidet sich das Suboxyd als eine grünliche, sehr voluminöse, wasserhaltige Masse aus. Man sammelt sie auf einem gehärteten Filter, lässt die Hauptmenge der Flüssigkeit abtropfen und bringt den Rückstand in ein Becherglas, welches man in eine Kältemischung setzt. Nach dem Gefrieren und darauf erfolgten Auftauen des gebildeten Eises scheidet sich das Phosphorsuboxyd als feines, gelbes Pulver ab, das auf dem Filter mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wird. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, zuletzt über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator getrocknet.

2. Aus unterphosphoriger Säure.

Nach denselben Autoren lässt sich Phosphorsuboxyd auch aus unterphosphoriger Säure in reinem Zustande erhalten. 10 g einer auf dem Wasserbade möglichst konzentrierten, wässerigen, sirupdicken unterphosphorigen Säure werden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 100 ccm Essigsäureanhydrid gemischt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und verwandelt sich plötzlich unter starker Erhitzung in eine gelbe, gallertartige Masse. Diese wird durch Schütteln verflüssigt und allmählich in 1—2 Liter Eiswasser gegossen. Nachdem sich das Phosphorsuboxyd abgesetzt hat, giesst man die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab, lässt den Rückstand gefrieren, wäscht das nach dem Auftauen des Eises pulverförmig gewordene Phosphorsuboxyd mit Wasser und Alkohol und trocknet es wie oben angegeben. Die angewandte unterphosphorige Säure muss frei von Kalk sein.

Eigenschaften: Orangerotes Pulver, dessen Farbe sehr von der Korngrösse des Pulvers abhängt. Besitzt, wenn ganz trocken, nur einen sehr schwachen Geruch nach Phosphorwasserstoff, wenn auch nur sehr wenig feucht aber einen stärkeren. Im trockenen Zustande kann es an der Luft ziemlich hoch erhitzt werden, ohne sich zu entzünden. Löst sich in alkoholisch-wässeriger Natronlauge vollständig und leicht mit tief dunklroter Farbe. Die Existenz des Phosphorsuboxydes wird von verschiedenen Chemikern bestritten[1]).

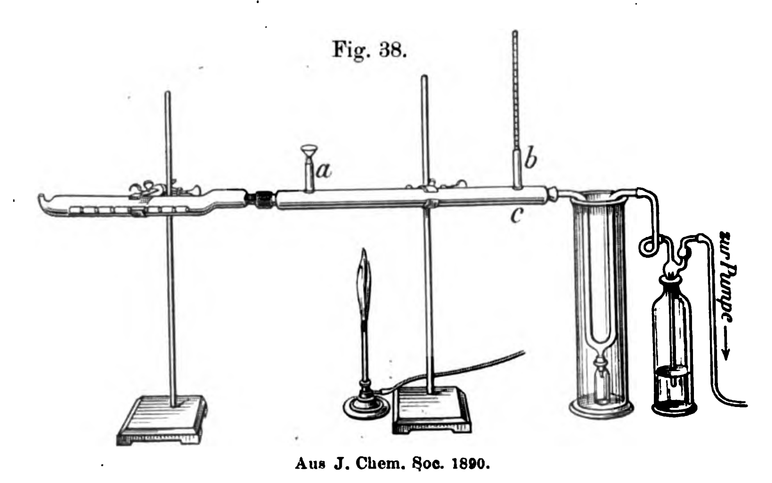
[1]) J. Chem. Soc. **75** (1899) 973, **79** (1901) 1235; Proc. Chem. Soc. **17** (1901) **243**; Chem. Ztg. **33** (1909) 1354; s. auch Sitzungsber. der phys. med. Soz. Erlangen **40** (1909) 176.

Phosphortrioxyd, P_4O_6.

Phosphorigsäureanhydrid.

Phosphortrioxyd lässt sich in etwas grösserer Menge nach folgender Vorschrift von Thorpe und Tutton[1]) erhalten: Man benutzt den in der Fig. 38 abgebildeten Apparat. Der getrocknete Phosphor, von welchem für jede einzelne Operation ungefähr zwei Stangen benützt werden, wird in etwa zollangen Stücken in eine Verbrennungsröhre von ungefähr 1,5 Zoll Weite gesteckt, welche in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise umgebogen ist, damit der geschmolzene Phosphor nicht herausfliessen kann. Die Verbrennungsröhre ist an einem Ende offen für den Zutritt von Luft, die nicht getrocknet werden braucht. Am anderen Ende ist sie eingepasst in eine Messingröhre, welche von einer weiteren

Fig. 38.



Aus J. Chem. Soc. 1890.

Messingröhre umgeben ist. Der Zwischenraum zwischen diesen beiden Messingröhren ist mit Wasser ausgefüllt, das bei a eingeführt wird; die Temperatur dieses Wassers wird durch ein bei b eingestecktes Thermometer angezeigt. Bei c wird in die innere Röhre ein lockerer, etwa 2 Zoll langer Stopfen aus Glaswolle gesteckt und dann eine U-förmige Kondensationsröhre vorgelegt. Am Boden der Krümmung der U-Röhre, deren Schenkel mindestens 1 Fuss lang sind, ist ein kleines Ableitungsrohr angebracht, welches durch einen gut schliessenden Stopfen mit einer kleinen Flasche verbunden ist, in welche das Oxyd in geschmolzenem Zustande ablaufen kann. Durch eine Wasserluftpumpe kann Luft über den brennenden Phosphor gesaugt werden; zwischen der Pumpe und der Kondensationsröhre befindet sich eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, welche die Diffusion von Wasserdampf in den

[1]) J. Chem. Soc. **57** (1890) 547; Ber. **34** (1901) 566.

Apparat verhindert und gleichzeitig zur Beurteilung der Geschwindigkeit des Luftstromes dienen kann. Die Kondensationsröhre ist von einer Kältemischung umgeben; zur vollständigen Kondensation kann man auch zwei solcher U-Röhren anwenden. Wenn der Apparat zusammengesetzt ist, setzt man die Pumpe in Tätigkeit und erhitzt den Phosphor mit einer kleinen Flamme, die man einen Augenblick unter das vordere Ende der Verbrennungsröhre stellt, zur Entzündungstemperatur und saugt einen lebhaften Luftstrom hindurch, so dass das Wasser in der Kühlröhre sich auf 50° erwärmt. Die Operation wird nun so geleitet, dass die Wassertemperatur auf dieser Temperatur bleibt, ev. gegen Ende der Reaktion noch um 10° steigt.

Etwa $^1/_2$ Stunde nach der Entzündung des Phosphors beginnt das Oxyd in der Kondensationsröhre zu erscheinen. Wenn der Pfropfen aus Glaswolle dicht ist, so geht keine Spur Phosphorpentoxyd in die Vorlage hinüber; und wenn die Temperatur des Wasserkühlers 60° nicht übersteigt, so finden auch nur sehr kleine Quantitäten von freiem Phosphor ihren Weg in die U-Röhre, während das Phosphortrioxyd sich dort zu einer schneeweissen, wachsartigen Masse sammelt. Man beendet die Operation, wenn $^4/_5$ des Phosphors verbrannt ist, um die Oxydation des Produktes zu vermeiden. Die U-Röhre wird abgenommen und das Oxyd in das untere Gläschen hinabgeschmolzen. Für Aufbewahrung schliesst man das Phosphortrioxyd in eine mit Kohlendioxydgas gefüllte Glasröhre ein.

Eigenschaften: Weisse, bei 22,5° zu einer klaren, farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit schmelzende Kristallmasse. Siedet bei Ausschluss von Sauerstoff bei 171° ohne Zersetzung. Unverändert löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; in kaltem Wasser langsam zu phosphoriger Säure löslich, wird es von heissem Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit in rotes Phosphorsuboxyd (P_4O), roten Phosphor, Phosphorsäure und selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff verwandelt. Wird im zerstreuten Tageslicht langsam gelb, im direkten Sonnenlicht rasch rot unter Bildung von rotem Phosphor. Oxydiert sich an der Luft rasch zu Phosphorpentoxyd, bei 70° fängt es Feuer. Es lagert sich nach R. Willstätter leicht an ungesättigte Kohlenwasserstoffe an.

Phosphorpentoxyd, P_2O_5.

Phosphorsäureanhydrid.

Zur Gewinnung kleiner Mengen entzündet man getrockneten Phosphor in einer Porzellanschale, welche auf einer Glasplatte steht oder in einer grösseren Porzellanschale sich befindet, und stülpt eine Glasglocke darüber.

Darstellung nach Grabowski[1]).

Grabowski verwendet einen Apparat (s. Fig. 39), in welchem sich jede Menge Phosphor leicht kontinuierlich verbrennen lässt; a ist eine unten offene, 36 cm hohe und 31 cm weite Trommel aus verzinntem, hartgelötetem Eisenblech. An einem vorspringenden Rande wird sie von einem hölzernen Gestell getragen und hat einen innen geknickten, etwa 26 mm weiten Schornstein b, der sich während der Verbrennung mittels eines durchbohrten Korkes c verengern lässt, d ist ein kupferner Löffel, dessen eiserner Stiel in einem Holzpropfen e festgesteckt ist. Dieser passt in die viereckige, 4 cm weite Tubulatur b der Trommel a. In das Glasgefäss g passt ein weitmündiger, blecherner Trichter h, der oben etwa 7 mm weiter als die Trommel ist. Durch Wegnahme des Brettchens i kann die Spalte zwischen a und h vergrössert werden, wenn die bei c entweichende, von Sauerstoff befreite Luft erneuert werden soll.

Fig. 39.



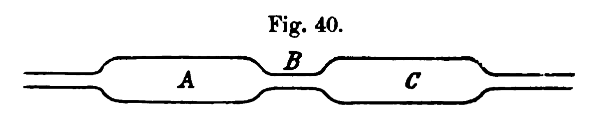
Aus Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. VII.

Beim Gebrauche des Apparates erhitzt man zunächst den Löffel und stellt den in das Glasgefäss gepassten Trichter gut schliessend in die Trommel; dann trägt man den in kleine Stücke zerschnittenen, trockenen Phosphor ein, indem man den heissen Löffel am Pfropfen fassend der Tubulatur nähert, ein Phosphorstück hineinlegt und den Löffel in seine frühere Lage zurückbringt. Den Luftzutritt regelt man mittels Senken des Trichters und Lüften des Korkes im Schornstein. Nur im Anfange, bevor die Trommel warm geworden ist, entweicht etwas Dampf aus der Spalte zwischen Trommel und Trichter. Das Verbrennungsprodukt ist, namentlich bei trockener Luft, immer pulverig, durch Klopfen an die Trommel leicht in das Glasgefäss zu bringen. Die Ausbeute beträgt 67,5%.

[1]) Ber. Wien. Akad. **52** (1865) 170; Ann. **136** (1865) 119; Muspratt VII (1900) 70.

Das Phosphorpentoxyd des Handels enthält oft Phosphortrioxyd und mitunter freien Phosphor. Diese sind vor Benützung des Anhydrides durch Sublimation des letzteren im Sauerstoffstrome zu entfernen. Hiezu empfiehlt sich die Anwendung von platiniertem Asbest oder von Platinschwarz (Katalysator). Man verwendet beistehenden Apparat (Fig. 40) aus gewöhnlichem Glase: Das sublimierende Pentoxyd wird in A gebracht, während C locker mit Asbest oder Glaswolle beschickt wird. Die Rohrstelle B wird heiss gehalten, bis der übrige Teil des Apparates soweit abgekühlt ist, dass das Phosphorpentoxyd nicht mehr sublimiert. Nach beendigter Sublimation kann das Rohr B abgeschnitten und dann an irgend einen Teil des Reinigungsapparates geschmolzen werden. Rohr C ist mit einem Phosphorpentoxydrohr zu schützen und sorgfältig vor dem Eintritt feuchter Luft zu bewahren, da das durch die Feuchtigkeit flüssig gewordene Oxyd am Ende des Rohres leicht Feuchtigkeit an das Glas abgeben könnte.

Fig. 40.



Phosphorpentoxydrohre sollen schräg oder senkrecht aufgestellt werden, damit das Gas darin aufwärts strömt[1]).

Eigenschaften: Phosphorpentoxyd ist eine weisse, schneeähnliche, flockige Masse, in Rotglut schmelzbar und sublimierbar. Durch Sublimation erhält man etwa 15% des Pentoxyds in schönen diamantglänzenden, monoklinen Kristallen, der Rest schmilzt zu einer glasigen, polymeren Modifikation. Durch Erhitzen der Kristalle auf 440° erhält man amorphes Phosphorpentoxyd, das beim Sublimieren wieder in kristallisiertes übergeht. Es ist stark hygroskopisch und zerfliesst an der Luft zu einer stark sauren Masse, die im wesentlichen aus Metaphosphorsäure besteht. In Wasser unter starker Erhitzung und Zischen löslich.

Prüfung. Das Handelsprodukt ist auf seinen Gehalt an Arsen zu prüfen. Seine wässerige Lösung soll mit Schwefelwasserstoff weder einen gelben Niederschlag noch eine Gelbfärbung geben.

Unterphosphorige Säure, $H_2PO(OH)$.

Hypophosphorige Säure, Acidum hypophosphorosum.

1. Nach Thomsen[2]). — Man kocht Phosphor mit Aetzbaryt (1 Teil Phosphor und 3 Teile Aetzbaryt) und Wasser, bis ersterer — unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff — sich gelöst hat und die Gasentwicklung aufhört, was einige Stunden in

[1]) A. Stähler, Handb. der Arbeitsmethoden 4. Bd., 1. Hälfte 1916.

[2]) Ber. 7 (1874) 994.

Anspruch nimmt; die Lösung des Bariumhypophosphites wird abfiltriert und mittels Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit. Beim Verdampfen der Lösung erhält man Kristalle des Bariumsalzes.

Von Bariumhypophosphit werden 285 g (1 Mol.) in etwa 5 Liter Wasser gelöst und mit 98 g (1 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure, die vorher mit ihrem 3—4fachen Gewichte Wasser verdünnt wurde, zersetzt. (Von gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure wird man ungefähr 101 g brauchen.)

Nach gutem Umschütteln und eintägigem Stehen, wodurch sich das Bariumsulfat gut absetzen kann, hebert man die Flüssigkeit ab. Die erhaltene Lösung von unterphosphoriger Säure, welche kaum noch eine Spur Barium enthält, wenn man die richtigen Quantitäten abgewogen hat, dampft man zunächst kochend in einer Porzellanschale ab, bis die Flüssigkeit etwa nur noch $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens einnimmt; dann dampft man in einer Platinschale unter Umrühren mit einem Thermometer (dessen Kugel völlig eintaucht, ohne indessen den Boden der Schale zu berühren; da der Quecksilberbehälter des Thermometers ganz von der Flüssigkeit bedeckt sein muss, ohne den Boden des Gefässes zu berühren, so ist es nicht zweckmässig, mit geringeren als den angegebenen Quantitäten zu arbeiten, da sonst die konzentrierte Säure ein zu kleines Volumen einnimmt) ein, bis die Temperatur 105° beträgt.

Die Erwärmung der Platinschale erfolgt durch eine mit Drahtnetz bedeckte Gasflamme, damit sich die Wärme über den Boden des Gefässes gleichmässig verteilen kann.

Ist das Thermometer bis 105° gestiegen, so filtriert man heiss und konzentriert das farblose Filtrat, ohne bis zum Sieden zu erhitzen, bis die Temperatur auf 110° gestiegen ist. Hier lässt man sie $^1/_4$ Stunde konstant und erhöht dann die Temperatur allmählich auf 130°, wobei man wieder das Sieden vermeidet. Die Säure fliesst nun ganz ruhig. zeigt keine Luftblasen, auch keinen Geruch von Phosphorwasserstoff, dampft aber etwas, da sich Spuren von ihr verflüchtigen. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man die Temperatur sogar auf 138° steigern, ohne dass Zersetzung eintritt. Nachdem die Säure etwa 10 Minuten auf 130° erwärmt worden ist, entfernt man die Flamme, kühlt die Flüssigkeit ab und filtriert in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche.

Man kühlt nun das Glasgefäss bis einige Grad unter 0 ab, reibt, falls noch keine Kristallisation eingetreten ist, den Boden des Gefässes mit einem Glasstab und lässt dann ruhig stehen.

Wenn richtig gearbeitet worden ist, stellt das Produkt nun fast reine unterphosphorige Säure dar mit ganz geringem Gehalt an phosphoriger Säure und Phosphorsäure.

2. Nach Marie[1]. — Man zersetzt Bariumhypophosphit, welches durch Ausfällen der wässerigen Lösung mittels Alkohol gereinigt wurde, in siedender wässeriger Lösung mit einer genau entsprechenden Menge siedender verdünnter Schwefelsäure, filtriert, kocht das Filtrat bis auf 25% Säuregehalt ein und entfernt das nachträglich ausgeschiedene Bariumsulfat durch erneute Filtration. Schliesslich konzentriert man im Vakuum bei 80—90° bis zum konstanten Gewicht.

Zur Reinigung der käuflichen kalkhaltigen wässerigen Lösung der Säure[2]) dampft man zunächst auf dem Wasserbade ein und versetzt dann mit absolutem Alkohol und viel trockenem Aether, wodurch ein voluminöser Niederschlag von Kalziumsalzen ausfällt. Vom Filtrate werden Alkohol und Aether wieder abdestilliert; den Rückstand dampft man auf dem Wasserbade ein. Man erhält so eine ziemlich reine Säure vom spez. Gew. 1,4625.

Eigenschaften: Farblose, in grossen Blättern kristallisierende Masse, die bei 17,4° schmilzt und in jedem Verhältnis in Wasser löslich ist. Die Kristallmasse zerfliesst selbst in der Kälte sehr leicht zu einer sauren, sirupdicken Flüssigkeit.

Prüfung der unterphosphorigen Säure.

Weder Gipswasser noch Quecksilberchloridlösung oder Ammoniumoxalat dürfen die Flüssigkeit verändern. Wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und mit Kalziumazetat gekocht, so darf nur eine schwache Trübung entstehen.

Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ [3]).

Acidum hypophosphoricum.

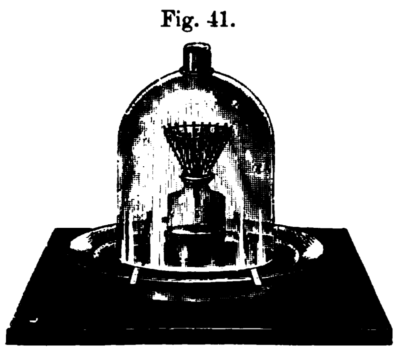
1. Zur Darstellung nach Salzer[4]) verfährt man folgendermassen: Man schiebt Phosphorstangen in je eine beiderseitig offene Glasröhre (s. Fig. 42), die am unteren Ende verjüngt ist, und stellt eine grössere Anzahl solcher Glasröhren, nachdem man sie in einen Trichter (s. Fig. 41) gebracht, in ein Gefäss, welches Wasser enthält und mit einer Glasglocke, die von zwei Stäben getragen wird, nicht dicht schliessend bedeckt ist, so dass äussere Luft leicht hinzutreten kann. Letztere soll keine zu hohe Temperatur haben, da sonst der Phosphor schmilzt und sich entzündet. Stellt man den Apparat an einen kühlen

[1]) Compt. rend. **138** (1904) 1216; C.-B. **1904**, II, 12.
[2]) Michaelis u. v. Arend, Ann. **314** (1901) 265.
[3]) S. a. A. Rosenheim und Pinsker.
[4]) Ann. **187** (1877) 322; **211** (1882) 2.

Ort, so erfolgt ziemlich rasch Oxydation unter Bildung von Phosphorsäure. phosphoriger Säure und Unterphosphorsäure, welche durch den Trichter abfliessen und sich in dem in der Flasche enthaltenen Wasser lösen.

Zur Abscheidung der Unterphosphorsäure wird diese Rohsäure in eine gesättigte Lösung von essigsaurem Natrium getropft, wodurch sich das saure Natriumsalz der Unterphosphorsäure $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ ausscheidet, welches man dann durch Umkristallisieren aus Wasser reinigt (1 Teil Salz löst sich in 45 Teilen kaltem und 5 Teilen kochendem Wasser). Die Lösung der Kristalle in Wasser fällt man hierauf mit Bleiazetat, wodurch man das unlösliche Bleisalz $Pb_2P_2O_6$ erhält, das mit Wasser gewaschen wird. Diesen frisch erhaltenen, weissen Niederschlag suspendiert man in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein. Da das Bleisalz sehr rasch zu Boden sinkt und dadurch der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes entzogen wird, so bedient man sich zur Beschleunigung der Reaktion einer passenden Rührvorrichtung.

Fig. 41.



Aus Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. VII.

Fig. 42.



Aus Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. VII.

Die nach dem Abfiltrieren erhaltene, stark saure Flüssigkeit ist farb- und geruchlos und kann ohne Zersetzung gekocht werden, so lange sie noch stark wasserhaltig ist. Um sie bis zur Sirupdicke einzudampfen, ist es jedoch nötig, eine niedere Temperatur, etwa 30°, einzuhalten. Besser nimmt man die Konzentration im luftleeren Raum über Chlorkalzium vor.

E i g e n s c h a f t e n: Rhombische Kristalle; die konzentrierte wässerige Lösung bildet einen klebrigen Sirup von schwachem Knoblauchgeruch und sehr saurem Geschmack. Die wässerige Lösung ist vollkommen luftbeständig und wird von konzentrierten Säuren in der Kälte nicht verändert. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie unter Bildung von Phosphorsäure und phosphoriger Säure.

Beim Abkühlen der bis zur Sirupdicke eingedunsteten wässerigen Lösung scheiden sich aus der Flüssigkeit grosse, vierseitige, wahrscheinlich rhombische Tafeln ab von der Zusammensetzung $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ (Schmp. 70°), welche leicht zerfliesslich und in der geringsten Menge Wasser leicht löslich sind. Im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure geben sie Wasser ab und bilden die wasserfreie Verbindung $H_4P_2O_6$ (Schmp. 55°).

2. Eine Verbesserung der Salzerschen Methode, welche statt nach einer Woche schon nach 3—4 Tagen die gleiche Ausbeute erreicht, gab Bansa[1]):

Man durchbohrt 5—6 cm lange Phosphorstangen unter Wasser der Länge nach mit Hilfe einer starken langen Stecknadel, was ohne Schwierigkeiten gelingt, wenn der Phosphor eine Weile in Wasser gegen 40° gelegen hat, und zieht durch die Phosphorstangen Bindfäden, deren eines Ende durch einen Knoten gegen Durchgleiten gesichert ist. Die freien Enden der Bindfäden führt man von innen nach aussen durch die Löcher eines schwach konischen Porzellangefässes mit siebartig durchlöchertem Boden und umgelegtem Rande, und auf der anderen Seite durch kleine Korkstopfen, so dass die Fäden von denselben in jeder Lage festgehalten wurden, aber doch hin- und herbewegt werden konnten. Man befestigt auf diese Weise 20 Phosphorstangen an einem Porzellangefäss und verstopft die übrigen Löcher desselben bis auf etwa 10--15, welche der Luft Zutritt gewähren sollen. Das Ganze wird nun auf ein etwa 1 Liter 25proz. Natriumazetatlösung enthaltendes zylindrisches Glasgefäss gestülpt, so dass die Phosphorstangen in die Flüssigkeit hineinhängen, und die Bindfäden soweit durch die Korkstopfen gezogen, dass jede Phosphorstange etwa 1 cm aus der Flüssigkeit herausragt. Ist der Phosphor bis auf den Flüssigkeitsspiegel oxydiert und der Boden des Gefässes mit einer Salzkruste bedeckt, so hat man zur Neubeschickung des Apparates nur das Porzellangefäss mit den daranhängenden Phosphorstangen auf ein anderes Glasgefäss mit 1 Liter Natriumazetatlösung zu setzen und abermals die Fäden soweit durch die Korkstopfen zu ziehen, dass jede Phosphorstange 1 cm aus der Flüssigkeit herausragt. Auf diese Weise geht, wie schon Salzer bemerkt, die Oxydation des Phosphors um so rascher vor sich, je mehr Stangen man in demselben Raum der Oxydation unterwirft, vermutlich infolge stärkerer Ozonisierung der Luft. Steht der Apparat in einem kühlen Raum, so tritt im Gegensatz zur Arbeitsweise Salzers Selbstentzündung des Phosphors niemals ein, da sich der Apparat von vornherein so stark mit weissen Dämpfen füllt, dass die Entzündung unmöglich gemacht wird.

Das auf diese Weise gewonnene Dinatriumsubphosphat wird, wie unter 1. angegeben, umkristallisiert und weiterverarbeitet.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **6** (1894) 132.

Phosphorige Säure, H_3PO_3.

Acidum phosphorosum.

Die Darstellung von phosphoriger Säure gestaltet sich nach Grossheintz[1]) folgendermassen: Man treibt durch Phosphortrichlorid bei 60° einen raschen Luftstrom und leitet die mitgerissenen Dämpfe durch zwei miteinander verbundene Waschflaschen, welche je ungefähr 100 ccm Wasser von 0° enthalten; unter richtiger Einhaltung der Bedingungen erstarrt der Inhalt der ersten Waschflasche nach ungefähr 4 Stunden zu einem Kristallbrei, den man auf der Nutsche absaugt, mehrmals mit geringen Mengen Wasser von 0° wäscht und im Vakuum trocknet. Die Mutterlauge und der Inhalt der zweiten Flasche können bei weiteren Darstellungen als erste Vorlage dienen.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die beim Liegen an der Luft zerfliessen. Schmp. 71°. Leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen der festen Säure oder ihrer konzentrierten Lösung zersetzt sie sich unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

Orthophosphorsäure, H_3PO_4.

Gewöhnliche Phosphorsäure, Acidum phosphoricum.

100 Teile farblosen Phosphors werden in einer Retorte am Rückflusskühler mit 1600 Teilen Salpetersäure (schwefelsäurefrei) vom spez. Gew. 1,2 gekocht. (Die Salpetersäure darf nicht stärker sein, weil sonst die Reaktion zu stürmisch verläuft und zu gefährlichen Explosionen führen kann.) Der Phosphor schmilzt und geht unter Entwicklung von Stickoxyd langsam in Lösung. Ist er völlig gelöst, so destilliert man die wässerige Flüssigkeit ab und verjagt den letzten Rest der Salpetersäure durch Erhitzen des Rückstandes in einer Schale (Prüfung auf Abwesenheit von Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriol). Enthält der Rückstand noch phosphorige Säure (Prüfung hierauf mit Quecksilberchloridlösung), so dampft man die Masse nachträglich noch einmal mit stärkerer Salpetersäure ab. Die letzte Konzentration erfolgt zweckmässig in einer Platin- oder Goldschale, da die konzentrierte Phosphorsäure in der Hitze Porzellan stark angreift. Man hält die Temperatur dabei auf 150°. Es entsteht eine sirupartige Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt; durch Impfen mit einem Phosphorsäurekriställchen wird die Kristallisation wesentlich beschleunigt.

Die in obiger Weise ausgeführte Oxydation des Phosphors nimmt ziemlich lange Zeit — 1 bis 2 Tage — in Anspruch. Durch Zufügen einer

[1]) Bull. Soc. Chim. (2) **27** (1877) 433; s. auch C.-B. 1918, I, 993.

geringen Menge Jodes[1]) (0,3—0,6 g auf 100 g Phosphor) lässt sie sich wesentlich beschleunigen. Man verfährt dabei so, dass man den Phosphor mit der Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, das Jod zufügt, den Kolben vom Wasserbade nimmt und wartet, bis die eintretende lebhafte Reaktion vorüber ist.

Scheiden sich beim Einengen gegen Ende des Prozesses braunschwarze Partikelchen (Arsen) aus, so rührt das von einer Verunreinigung durch Arsensäure her, welch letztere durch die vorhandene phosphorige Säure reduziert wird. Zur Entfernung dieser Verunreinigung löst man nach völligem Verjagen der Salpetersäure den sirupartigen Abdampfrückstand in etwas Wasser, bringt die Flüssigkeit in eine Kochflasche und behandelt unter gleichzeitigem Erwärmen so lange mit Schwefelwasserstoff, bis beim Stehen kein Schwefelarsen mehr ausfällt. Hierauf wird die Flüssigkeit filtriert und zunächst auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Schwefelwasserstoff vollständig vertrieben ist (Prüfung der überstehenden Luft mit feuchtem Bleipapier). Dann wird bei 150—160° völlig konzentriert.

Eigenschaften: Wasserhelle, harte, spröde Kristalle. Dampft man eine wässerige Lösung der Säure zu einem dünnen Sirup ein und lässt dann ruhig stehen, so kristallisiert die Verbindung in geraden, schwach geschobenen, vierseitigen und in breit gedrückten sechsseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen. Die Kristalle lösen sich leicht in Wasser; über 213° erhitzt, gehen sie in Pyrophosphorsäure über.

Prüfung der technischen Phosphorsäure auf Reinheit.

Phosphorsäure ist zu prüfen auf Salpetersäure mittels Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure; auf Halogenwasserstoffsäuren mittels Silbernitrat in salpetersaurer Lösung. Bei Gegenwart von phosphoriger Säure bräunt sich die Flüssigkeit, wenn man sie nach Zusatz von Silbernitrat erwärmt. Man hat ferner zu prüfen auf Metaphosphorsäure (mit verdünnter Eiweisslösung), Arsen (Zinnchlorürlösung), Eisen (Ferrozyankaliumlösung), Schwermetalle (Schwefelwasserstoffwasser). Phosphorsäure, welche aus Knochen dargestellt ist, kann enthalten Schwefelsäure, Phosphate, Kalzium- und Magnesiumsalze; auf Schwefelsäure erfolgt die Prüfung mit Bariumchloridlösung, von der Abwesenheit der letztgenannten Verunreinigungen überzeugt man sich durch Lösen der Phosphorsäure in Weingeist, von welchem sie ohne Rückstand aufgenommen werden muss.

---

[1]) Ziegler, Pharm. C.-H. **26** (1885) 421; Ber. **19** (1886) 163 Ref.



Tabelle des spezifischen Gewichtes verschieden konzentrierter Phosphorsäurelösungen bei 15° (Schiff).

Vol.-Gew.	% H_3PO_4	% P_2O_5	Vol.-Gew.	% H_3PO_4	% P_2O_5
1,0054	1	0,726	1,1962	31	22,506
1,0109	2	1,452	1,2036	32	23,232
1,0164	3	2,178	1,2111	33	23,958
1,0220	4	2,904	1,2186	34	24,684
1,0276	5	3,630	1,2262	35	25,410
1,0333	6	4,356	1,2338	36	26,136
1,0390	7	5,082	1,2415	37	26,862
1,0449	8	5,808	1,2493	38	27,588
1,0508	9	6,534	1,2572	39	28,314
1,0567	10	7,260	1,2651	40	29,040
1,0627	11	7,986	1,2731	41	29,766
1,0688	12	8,712	1,2812	42	30,492
1,0749	13	9,438	1,2894	43	31,218
1,0811	14	10,164	1,2976	44	31,944
1,0874	15	10,890	1,3059	45	32,670
1,0937	16	11,616	1,3143	46	33,496
1,1001	17	12,342	1,3227	47	34,222
1,1065	18	13,068	1,3313	48	34,948
1,1130	19	13,794	1,3399	49	35,674
1,1196	20	14,520	1,3486	50	36,400
1,1262	21	15,246	1,3573	51	37,126
1,1329	22	15,972	1,3661	52	37,852
1,1397	23	16,698	1,3750	53	38,578
1,1465	24	17,424	1,3840	54	39,304
1,1534	25	18,150	1,3931	55	40,030
1,1604	26	18,876	1,4022	56	40,756
1,1674	27	19,602	1,4114	57	41,482
1,1745	28	20,328	1,4207	58	42,208
1,1817	29	21,054	1,4301	59	42,934
1,1889	30	21,780	1,4395	60	43,660

Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$.

Acidum pyrophosphoricum.

Ein reines Präparat erhält man[1]) aus dem Natriumpyrophosphat, welches sich beim Glühen des sekundären Natriumphosphates bildet. Das Salz wird in Wasser gelöst und durch Bleiazetat in das schwerlösliche Bleipyrophosphat übergeführt, welches sich leicht rein erhalten lässt. Das Bleisalz wird in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Verdunsten des Wassers im Vakuum bei tiefer Temperatur lässt sich die Säure konzentrieren.

[1]) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie III, 3, S. 444.

Eigenschaften: Die reine Säure ist eine farblose, glasige Masse. Die wässerige Lösung ist in der Kälte ziemlich haltbar, beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt sie sich aber sehr rasch unter Bildung von Orthophosphorsäure.

Metaphosphorsäure, $(HPO_3)_n$.

Glasige Phosphorsäure, Acidum phosphoricum glaciale, Phosphorglas.

Wenn man eine konzentrierte Lösung von Orthophosphorsäure in einem Tiegel aus Gold (Porzellan, Silber und Platin werden bei Rotglut zu stark angegriffen) erhitzt, so tritt nach Tammann[1]) folgendes ein: Zuerst entweicht unter lebhaftem Kochen und Spritzen ein Teil des Wassers. Dampft man weiter ein, so hört das Kochen plötzlich auf. Der beim Abkühlen flüssig bleibende Rückstand stellt seiner Zusammensetzung nach fast reine Orthophosphorsäure dar. Fährt man mit dem Erhitzen dieses Rückstandes fort, so beginnt derselbe nach einiger Zeit zu rauchen. In diesem Augenblick entspricht die Zusammensetzung des Produktes fast genau der Pyrophosphorsäure. Die Substanz fährt bei anhaltendem Erhitzen fort zu rauchen, und der Wassergehalt nimmt beständig ab. Es bildet sich dann Metaphosphorsäure, doch tritt kein Merkmal auf, welches den Punkt anzeigt, bei welchem gerade vollständige Bildung dieser Säuren eingetreten ist; vielmehr entweicht zuletzt gleichzeitig mit Phosphorsäureanhydrid mehr Wasser, als die Bildung der Metaphosphorsäure nach der Theorie erfordert. Hat man reine Metaphosphorsäure (frei von Anhydrid) darzustellen, so ist es deshalb notwendig, sich von Zeit zu Zeit durch eine Analyse über die Zusammensetzung des Produktes zu orientieren. Will man nur eine wässerige Lösung von Metaphosphorsäure gewinnen, so ist der Gehalt an Phosphorpentoxyd nicht schädlich, da dieses mit kaltem Wasser unter Bildung dieser Säure zersetzt wird.

Eigenschaften: Weisse, glasige Masse, welche an feuchter Luft zerfliesst und in Wasser sehr leicht löslich ist.

Phosphortrichlorid, PCl_3.

1. Darstellung nach Michaelis[2]).

Um Phosphortrichlorid durch Einwirkung von trockenem Chlor auf gewöhnlichen Phosphor darzustellen, zerschneidet man Phosphor unter Wasser in etwa zollange Stücke, trocknet diese zweimal gut mit Fliesspapier und bringt sie in eine durch den Hals mit Kohlensäure

[1]) J. prakt. Chem. (2) 45 (1892) 428.

[2]) Michaelis, Lehrbuch II, 325.

gefüllte Retorte, indem man den Phosphor vorsichtig durch deu Tubus die Glaswände herabgleiten lässt.

Man arbeitet am zweckmässigsten in grösserem Maßstab, indem man 500—600 g Phosphor in einer Retorte von 1 Liter Inhalt verarbeitet, wozu etwa ein eintägiges Einleiten von Chlorgas erforderlich ist.

In dem Tubus der Retorte (s. Fig. 43) befindet sich ein Gaszuleitungsrohr, das mit einem Chlorentwicklungsapparat nebst zwei Trockenflaschen durch einen Gummischlauch verbunden ist, um einen trockenen Chlorstrom auf den Phosphor einwirken zu lassen; das Gaszuleitungsrohr ist in dem Stopfen leicht verschiebbar. Der Hals der Retorte geht in eine gut zu kühlende, tubulierte Vorlage, aus deren Tubus das überschüssige Chlor in einen Abzug geleitet wird.

Man setzt den Chlorentwicklungsapparat in Gang, verbindet denselben aber erst dann mit dem Gummischlauch und der Retorte, wenn die Luft aus dem Apparat und den Trockenflaschen verdrängt ist. Durch Hinaufschieben einer untergestellten, mit heissem Wasser gefüllten Porzellanschale schmilzt man den Phosphor; das eintretende Chlor entzündet sich an der Berührungsstelle mit dem Phosphor und brennt mit fahler, grünlichgelber Flamme. Befindet sich das Gaszuleitungsrohr zu nahe der Oberfläche des Phosphors, so erhitzt sich dieser so stark, dass sich reichliche Phosphordämpfe bilden, die den oberen Teil der Retorte mit einer roten Schicht überziehen. Ist es dagegen zu weit hochgezogen, so bildet sich durch das nicht vollständig von dem geschmolzenen Phosphor aufgenommene Chlor Phosphorpentachlorid, das den oberen Teil der Retorte mit einer gelben Kruste überzieht. Durch Verschieben des Rohres ist die Reaktion leicht so zu leiten, dass weder das eine noch das andere eintritt, dass also der obere Teil der Retorte durchsichtig bleibt. Einen roten Anflug von Phosphor entfernt man durch Hochziehen, das Phosphorpentachlorid durch Senken der Röhre. Ist die Reaktion im Gange, so entfernt man die mit heissem Wasser gefüllte Schale, da die bei der Einwirkung frei werdende Wärme vollständig ausreicht, um den Phosphor flüssig zu erhalten. Man lässt die Schale jedoch unter der Retorte stehen, damit bei einem Zerspringen derselben der brennende Phosphor sofort in das Wasser fliesst.

Man kann das Chlor in sehr schnellem Strome zuleiten; zweckmässig hält man zwei Chlorentwicklungskolben bereit; bei sehr raschem Strom bemerkt man eine lange Flamme von der Mündung des Gaszuleitungsrohres bis zur Oberfläche des Phosphors.

Gegen Ende der Operation verbleibt voluminöser, roter Phosphor, den man mit der Flamme sehr vorsichtig erhitzen muss, da das Gefäss

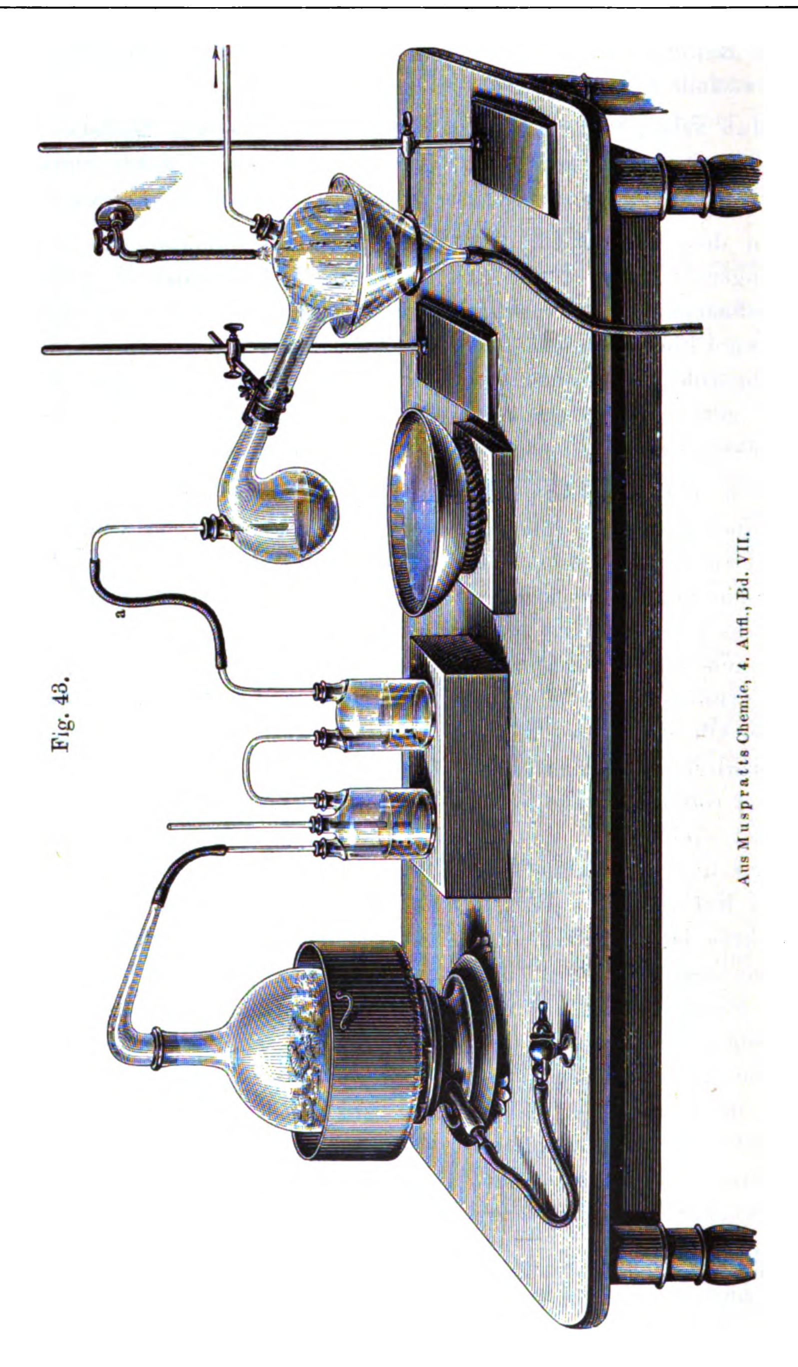


Fig. 43.

Aus Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. VII.

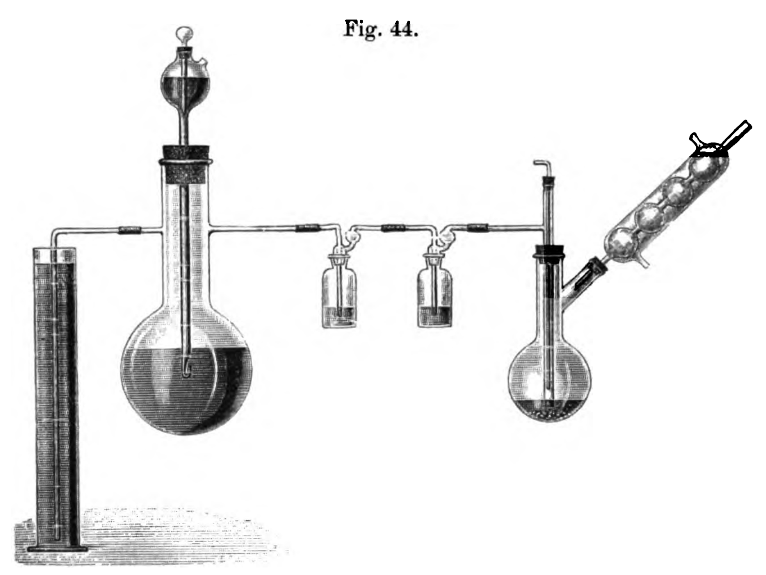
sehr leicht zerspringen kann. Das erhaltene Phosphortrichlorid ist meist durch etwas freien Phosphor verunreinigt, von dem es durch Destillation auf dem Wasserbade befreit wird.

2. Darstellung nach C. Graebe[1]).

Da bei der Darstellung von Phosphortrichlorid durch direktes Verbrennen von gelbem Phosphor im Chlorstrom häufig die Retorte zerspringt und der Phosphor sich entzündet, so empfiehlt Graebe, einen anderen Weg einzuschlagen. Voraussetzung dazu ist allerdings, dass man schon über eine kleine Menge Phosphortrichlorid verfügt.

Das erforderliche Chlor stellt man sich nach C. Graebe durch Einwirkung von Salzsäure auf Natriumchlorat dar. Zu diesem Zwecke löst man 100 g Salz in 150 ccm heissem Wasser und verdünnt auf

Fig. 44.



Aus Rüsts Anleit. z. Darst. anorg. Präparate.

200 ccm (spez. Gew. 1,315). Hat man reines Natriumchlorat, welches im Gegensatz zum technischen Salz 2 g satt 1,96 g Chlor entwickelt, so nimmt man nur 95 g reines Natriumchlorat. Diese Lösung gibt man in einem Bulkeschen Trichter, dessen Rohr[2]) unten fein ausgezogen und oben umgebogen ist, um das Auslaufen der spezifisch schweren Natriumchloratlösung zu verhindern. Bei dieser Versuchsanordnung muss der ganze in der Figur 44 angegebene Apparat sorgfältig getrocknet sein.

In einen $1^1/_2$-Liter-Kolben (Inhalt der Kugel 1400 ccm) gibt man 1000 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12, welche auf 100° erwärmt

---

[1]) Ber. **34** (1901) 645; s. auch Chemik Polski **15** (1917) 76; C.-B. 1918, I, 993.

[2]) Apparat: Rüst, Anleitung zur Darstellung anorg. Präp. 1903, S. 49.

werden[1]). Der Kolben ist durch einen zweimal durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Bulkescher Trichter und durch dessen andere Bohrung der mittlere Schenkel eines T-Rohres geht. Das eine Ende dieses Rohres wird mit einer mit etwas Wasser gefüllten Waschflasche durch einen Gummischlauch verbunden, an welche sich eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche anschliesst; das andere Ende des T-Rohres verbindet man mit einem rechtwinkelig gebogenen Glasrohr von 40—45 cm Länge, dessen längerer Schenkel in einen mit Wasser gefüllten Zylinder taucht und als Sicherheitsrohr dient.

Hat die Salzsäure in dem Kolben die Temperatur von 100° erreicht, so führt man den Bulkeschen Trichter ein. Um eine für diese Darstellung notwendige regelmässige Chlorentwicklung zu erzielen, lässt man unter Einhaltung der Temperatur von 100° langsam oder schnell Natriumchloratlösung zufliessen. Sobald die Natriumchloratlösung, die beim Einfliessen sofort zersetzt wird, eingebracht ist, erwärmt man zur Austreibung der letzten Mengen von Chlor die Salzsäure kurze Zeit etwas stärker.

Das entwickelte Chlorgas leitet man, nachdem es durch Wasser und konzentrierte Schwefelsäure gereinigt ist, in einen Kolben von 250 ccm Inhalt, der ungefähr in der Mitte ein seitliches, unter einem Winkel von 45° nach oben gerichtetes Ansatzrohr von der gleichen Weite besitzt; letzteres muss unten schräg abgeschnitten sein, damit das kondensierte Phosphorchlorid leicht zurückfliessen kann. An das Ansatzrohr setzt man einen gut wirkenden Kühler, am besten einen Kugelkühler. Der Kolben selbst ist mit 50 g rotem Phosphor beschickt, welche man mit 75 g Phosphortrichlorid überschichtet. Die Röhre, welche zum Einleiten des Chlors dient, soll nicht weniger als 9 mm Durchmesser haben. Um eine Verstopfung durch Phosphorpentachlorid in derselben zu beseitigen, kann man sie durch einen Stopfen verschliessen, der mit einem Glasstab versehen ist, der nur so lang sein soll, dass er beim Hinunterschieben nicht aus dem Rohr herausragt. (Bei Anwendung von gelbem Phosphor ist er nicht notwendig.) Die Zuleitungsröhre soll gut in das Trichlorid eintauchen.

Der Chlorstrom kann ziemlich rasch eingeleitet werden; bei Anwendung von gelbem Phosphor leitet man etwas langsamer ein. Bei rotem Phosphor bildet sich anfangs auch in den oberen Teilen des Kölbchens etwas Pentachlorid. Da ein Teil des roten Phosphors in

[1]) Die Salzsäure muss unter diesen Bedingungen stets im Ueberschuss vorhanden sein; sie wird bei der Reaktion auf etwa 5—6 % ausgenützt. Bei Anwendung von Salzsäure im Ueberschuss und bei 100° treten nur sehr wenig Chloroxyde auf. Ist aber Salzsäure nicht im Ueberschuss, so ist infolge der Zunahme von Chloroxyden Gefahr vorhanden, dass Explosion eintritt und das Gefäss zertrümmert wird.



dem Phosphortrichlorid herumschwimmt, so bemerkt man in der Zuleitungsröhre schwache Lichterscheinungen; da der rote Phosphor auf das Pentachlorid langsamer einwirkt, so tritt gegen Ende der Darstellung leicht Verstopfung ein. Zeigt das Sicherheitsrohr eine Druckzunahme, so stösst man entweder das Pentachlorid mit dem Glasstab hinunter oder man unterbricht die Darstellung, da die Verstopfung erst beginnt, wenn nur noch ein wenig Phosphor vorhanden ist.

Durch die Reaktionswärme erwärmt sich der Kolben, so dass eine äussere Wärmezufuhr nicht mehr notwendig ist. Um bei etwaigem Zerspringen des Kolbens nicht die Substanz zu verlieren, bringt man unter den Kolben eine Schale.

Nach etwa $1^1/_2$—2 Stunden ist die gesamte Menge von 50 g Phosphor in Phosphortrichlorid umgewandelt. Das erhaltene Produkt lässt sich direkt aus dem Kolben auf dem Wasserbade überdestillieren, wenn man statt des aufwärts gerichteten Kühlers einen Glaswinkel mit absteigendem Kühler anbringt. Durch den Kolbenhals bringt man ein Thermometer ein. Das auf diese Weise erhaltene Phosphortrichlorid geht vollständig unter 80° über und ist vollkommen phosphorfrei.

Eigenschaften: Das Phosphortrichlorid bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche an der Luft weisse Nebel bildet und die Augen heftig zu Tränen reizt. Sdp. 73,8° bei 760 mm. Mischbar mit Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff; durch Wasser und Alkohol wird es zersetzt.

Phosphorpentachlorid, PCl_5.

1. Aus Phosphortrichlorid und Chlor.

In eine dickwandige, gut gekühlte Flasche mit weitem Hals, in welcher sich Phosphortrichlorid befindet, leitet man einen Strom trockenen Chlorgases mittels einer Glasröhre, die ziemlich weit ist und deren Oeffnung sich nur nahe der Flüssigkeitsoberfläche befinden soll, da sonst Verstopfung der Röhre eintritt. Wird die Masse allmählich breiig, so rührt man mit einem Glasstab öfters um und leitet wieder Chlor ein, bis die Masse vollkommen trocken und weiss kristallinisch wird. Das Chlor verdrängt man durch trockene Kohlensäure.

Zum Nachweis, ob alles Phosphortrichlorid in Phosphorpentachlorid übergegangen ist, bringt man eine kleine Menge der zerdrückten Masse in eine mit trockenem Chlor gefüllte Flasche. Befindet sich bei öfterem Umschütteln nach mehreren Tagen über der Masse noch Chlor, so ist das Chlorür vollständig in Chlorid übergeführt.

Wie bei der Darstellung von Phosphortrichlorid ist auch hier jede Spur von Feuchtigkeit sorgfältig zu vermeiden.

2. Aus Phosphor und Chlor.

Zu diesem Zwecke verfährt man wie oben, nur befindet sich an Stelle des Phosphortrichlorides in der dickwandigen Flasche eine Lösung von Phosphor in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff (150 Phosphor in 600 ccm). Beim Einleiten des trockenen Chlors kühle man die Flasche mässig mit Wasser, da bei zu starker Kühlung leicht freier Phosphor im Pentachlorid enthalten sein kann[1]). Zunächst bildet sich aus dem Phosphor ohne Lichterscheinung Phosphortrichlorid, dann aus der Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff das Pentachlorid, welches sich als gelblichweisse Masse ausscheidet. Entweicht das Chlorgas, ohne weiter absorbiert zu werden, durch das Glasrohr, welches sich in dem doppelt durchbohrten Stopfen der Flasche befindet, so ist die Reaktion vollendet. Durch Erhitzen des Kolbens auf dem Wasserbade destilliert man den Schwefelkohlenstoff vorsichtig ab und bringt das zurückbleibende Phosphorpentachlorid in ein gut ausgetrocknetes Gefäss.

Eigenschaften: Das Phosphorpentachlorid bildet eine feste weisse, nur schwach gelbliche, glänzende kristallinische Masse, welche bei 100°, ohne vorher zu schmelzen, sublimiert. Es zieht an der Luft begierig Wasser an und zersetzt sich in Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Bei 160—165° siedet es unter teilweiser Zersetzung, die bei 300° vollkommen ist.

Aufbewahrung von Phosphorpentachlorid.

Phosphorpentachlorid bewahrt man in sorgfältig getrockneten, gut verschlossenen Glasgefässen auf, deren eingeschliffene Stopfen mit Vaselin gedichtet oder mit geschmolzenem Paraffin umgossen werden. Hat man auch nur einmal das Phosphorpentachlorid nicht genügend vor Feuchtigkeit geschützt, so fällt es bald der völligen Zersetzung anheim, da infolge des durch das Salzsäuregas entwickelten Ueberdruckes die Gefässe schwer dicht zu halten sind.

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

Darstellung durch Oxydation von Phosphortrichlorid mittels Kalium- oder Natriumchlorat.

Wie zuerst E. Dervin gezeigt hat, reagiert Phosphortrichlorid mit den Alkalichloraten sehr lebhaft unter Bildung von Phosphoroxychlorid. Die Einwirkung ist sehr heftig, so dass selbst kleine Explosionen unter Feuererscheinung auftreten. Man verfährt deshalb nach Ullmann[2])

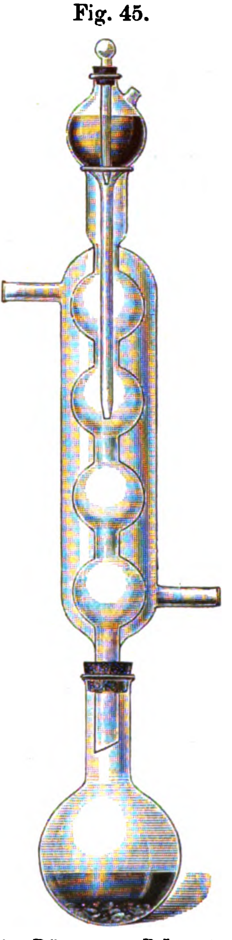
[1]) Hugo Müller, Polyt. Journ. **164** (385).
[2]) Ber. **34** (1901) 2172.



zweckmässig so, dass man Kaliumchlorat mit etwas Phosphoroxychlorid überschichtet und hierzu langsam Phosphortrichlorid tropfen lässt.

Hauptbedingung für das Gelingen der Reaktion ist, dass sowohl Apparat wie Oxydationsmittel vollkommen trocken sind, da sonst beim Uebergiessen des Kaliumchlorates mit Phosphoroxychlorid heftige Gasentwicklung unter Gelbfärbung des Phosphoroxychlorides (Chloroxyde) eintritt und die ersten Tropfen Phosphortrichlorid mit den Chloroxyden unter explosionsartiger Heftigkeit reagieren. Eine geringe Färbung der Masse ist nicht zu vermeiden.

Fig. 45.



Aus Rüst, anorg. Präparate.

In einem Rundkolben von 100—150 ccm Inhalt bringt man 16 g fein gepulvertes, trockenes Kaliumchlorat und überschichtet mit 20 g Phosphorchlorid. Den Kolben (s. Fig. 45) versieht man mit einem weiten Kugelkühler. In diesen Rückflusskühler setzt man einen Tropftrichter mit langem Stiel, der 50 g Phosphortrichlorid enthält und ganz lose auf dem oberen Ende des Kühlers ruht. Lässt man nun das Chlorid langsam zutropfen, so bewirken die ersten Tropfen eine lebhafte Reaktion, die schwach gefärbte Flüssigkeit gerät in lebhaftes Sieden und entfärbt sich. Man kann nun das Phosphortrichlorid etwas rascher hinzufliessen lassen; nachdem die Reaktion beendigt ist, destilliert man das gebildete Phosphoroxychlorid auf dem Oelbade bei 150° ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ: 72,5 g, Theorie 75,8 g.

Eigenschaften: Das Phosphoroxychlorid ist eine stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,7 bei 10°, die dem Phosphortrichlorid ganz ähnlich sieht, jedoch höher, nämlich bei 107,2°, siedet. In einer Kältemischung erstarrt es, schmilzt jedoch bei einer Temperatur von 1,8° wieder.

Phosphortribromid, PBr_3.

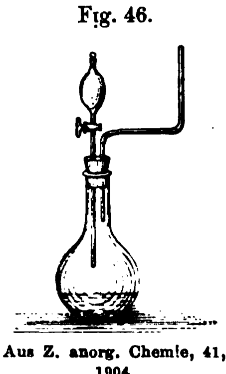
Nach einer Methode von Christomanos[1]) lässt sich Phosphortribromid in sehr guter Ausbeute durch Vereinigung von Brom und Phosphor unter Benzol darstellen.

[1]) Z. anorg. Chem. **41** (1904) 276.

In einen, mit zweifach durchbohrtem Kork versehenen Glaskolben von 1 Liter Inhalt (s. Fig. 46) bringt man reines thiophenfreies Benzol. Nimmt man 90—120 ccm von dieser Flüssigkeit, so kann man damit 20—200 g Phosphor oder mehr in Tribromid überführen. Vom Phosphor werden 20 g oder mehr in Stücke zerschnitten, gut getrocknet und in das Benzol gebracht, worauf der Kork aufgesetzt wird, der einen mit Glasstöpsel versehenen Tropftrichter trägt, dessen Rohr unten schräg zugeschnitten ist; in die andere Bohrung des Korkes bringt man ein bajonettförmig gebogenes Ableitungsrohr.

Man wiegt nun für je 20 g gelben Phosphor 155 g Brom in einem Fläschchen ab und füllt davon je nach Bedarf in die Kugel des Tropftrichters. Nimmt man reines und wasserfreies Brom und reinen Phosphor, so erhält man sofort ein reines Präparat; aber auch käufliches Brom und Phosphor können angewendet werden, da oftmaliges Fraktionieren immer reines Tribromid liefert. Eine Verunreinigung des Phosphors mit Arsen ist aber unangenehm, weil das Arsentribromid, obwohl es erst bei 220° siedet, schon mit den Dämpfen des Phosphortribromides flüchtig ist.

Fig. 46.



Aus Z. anorg. Chemie, 41, 1904.

Man kann den Versuch unbehindert im Arbeitszimmer selbst vornehmen, da nur wenig Bromwasserstoffdämpfe entweichen und meistens absorbiert werden; nur gegen Ende der Operation ist es nötig, unter den Abzug zu gehen, weil dann bei dem kleinen angewandten Bromüberschuss sich etwas Phosphorpentabromid bildet und bei der Einwirkung des Broms auf das fertige Tribromid eine starke Temperaturerhöhung stattfindet, infolge welcher der vom Phosphortribromid wie auch vom Benzol reichlich absorbierte Bromwasserstoff unter Aufwallen massenhaft entweicht. Unter ununterbrochenem Schütteln mit der Hand oder im Schüttelapparat lässt man das Brom in kleinen Tropfen einfliessen, und wenn sich auch hie und da eine Temperaturerhöhung kundgibt oder ein scharfes Knattern bei der Berührung des Phosphors mit Bromdämpfen hörbar wird, so steigt doch die Temperatur nie bis zur Siedehitze des Benzols. Dieser Erhitzung beugt man übrigens vor durch wiederholtes Eintauchen des Glaskolbens in ein Becken mit kaltem Wasser, oder indem man den Kolben in ein hohes Wassergefäss stellt und dieses durch den Schüttelapparat hin- und herschütteln lässt.

Hat man 20 g Phosphor angewendet, so ist die Operation in nicht ganz einer Stunde beendet. Gleich nach den ersten Tropfen Brom trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit, die Phosphorstückchen werden

dunkelgelb, schmelzen an der Oberfläche und verteilen sich in der Flüssigkeit in Form von Flocken. Dann erwärmt sich das Gemenge, die Flocken verschwinden, und das Benzol wird intensiv gelb, der Phosphor schmilzt und vermindert sich zusehends bis auf einen ganz kleinen, roten oder dunkelfarbigen Rest; es zeigt sich ein weisser, eigentümlich nach Benzol riechender Bromwasserstoffdampf im Kolben und an der Spitze des Ableitungsrohres, bis schliesslich die Flüssigkeit fast mit der Präzision eines Indikators rötlich und endlich rot wie Bromwasser wird, und diese Farbe auch nach einiger Zeit nicht mehr verschwindet. Die Reaktion ist nun beendet. Fügt man nunmehr noch einige Tropfen Brom hinzu und lässt erkalten, so erscheinen kleine und gut ausgeprägte Kristalle an den Wänden des Glaskolbens, die aus Phosphorpentabromid bestehen und hervorgerufen werden müssen, um einem Ueberschuss oder einer Lösung von Phosphor in Tribromid vorzubeugen. Wird der Kolben jetzt in heisses Wasser getaucht, so schmelzen und verschwinden die Kristalle, durch freies Brom rot gefärbter Bromwasserstoffdampf entweicht, und die Flüssigkeit bleibt trotzdem nach allem Schütteln noch lebhaft gelbrot gefärbt. Entfärbt wird sie nur durch längeres Erhitzen zum Sieden. Sie wird noch warm (80—100°) in einen Fraktionierkolben filtriert und von dem rotgelben, breiig zähen Rückstand getrennt, welcher, wenn man den zur Operation benutzten Glaskolben direkt zum Fraktionieren benutzen wollte, noch bevor die letzten Anteile von Phosphortribromid überdestilliert worden wären, zu einer heftigen und gefährlichen Explosion Veranlassung geben könnte.

Dieser Rückstand, der wenige Dezigramme beträgt, besteht zum grössten Teil aus Phosphor, enthält auch Pentabromid, Tribromid und ein Benzolderivat.

Die Destillation des filtrierten Reaktionsproduktes bietet keine Schwierigkeiten und geschieht über dem Drahtnetz. Zuerst entweichen Ströme von Bromwasserstoff, und die Farbe der rötlichen Flüssigkeit wird gelb, und nach der gänzlichen Verjagung des hartnäckig anhaftenden Broms ganz wasserhell. Bei 75° gehen die ersten Tropfen über, aber sofort steigt das Thermometer auf 81° und bleibt konstant, bis der grösste Teil des Benzols überdestilliert ist. Man trennt nun die bis 120° übergehende Fraktion als Vorlauf. Von 120° an steigt die Temperatur rasch auf 167°, und von 167—173° geht beinahe der ganze Rest über; hellroter amorpher Phosphor scheidet sich an den Wänden des Fraktionierkolbens als Anflug ab, und nur ein ganz kleiner, orangerot bis schwarzbraun gefärbter Rest bleibt zurück.

Um aus diesem ersten Destillat ganz reines Tribromid zu gewinnen, färbt man dasselbe durch 2—3 Tropfen Brom rot, wobei unter Aufwallen gelbe Flocken von Pentabromid entstehen, erhitzt bis zur Ent-

färbung auf dem Wasserbade und weiter bis zum Sieden, wodurch der stets noch gelöst anwesende Phosphor und das gebildete Pentabromid in Tribromid verwandelt werden, und destilliert. Es gehen zunächst zwischen 160 und 169,5° nur ganz unbedeutende Mengen von nach Benzol usw. riechendem Tribromid über, während hierauf bei Anwendung einer Siederöhre nach Wurtz oder eines Linnemannschen Aufsatzes fast die ganze Flüssigkeit bei 170—171° überdestilliert und nur ein unbedeutender Rückstand von Tribromid und Phosphenylbromid bei 172—173° die dritte Fraktion bildet. Bei einer einigermassen langen Siederöhre beträgt dieser Rest 2—4 g.

Eigenschaften: Wasserhelle, dünne, an der Luft stark rauchende, stechend riechende Flüssigkeit, die in hohem Grade ätzend wirkt und die Haut orangegelb färbt. Destilliert unzersetzt bei 170 bis 171°. Löst sich in Aether, Azeton, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff auf; zersetzt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von phosphoriger Säure und Bromwasserstoff.

Phosphorpentabromid, PBr_5.

Man löst weissen Phosphor[1]) in Schwefelkohlenstoff, kühlt in Eiswasser und lässt tropfenweise flüssiges Brom zutropfen. Nach einiger Zeit scheidet sich das in Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Phosphorpentabromid ab.

Eigenschaften: Feste kristallinische, zitronengelbe Masse, welche bei mässigem Erhitzen schmilzt, bei höherer Temperatur (100°) in Phosphortribromid und Brom zerfällt. Zersetzt sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu Phosphorsäure und Bromwasserstoff.

Phosphoroxybromid, $POBr_3$.

Man bringt nach Baudrimont[2]) 5 Teile Phosphorpentabromid in groben Stücken mit 1 Teil getrockneter Oxalsäure zusammen, so dass unvollständige Mischung entsteht, und erwärmt zuerst gelinde. Schliesslich wird stärker erhitzt und das gebildete Phosphoroxybromid, dessen Vorlauf vermischt ist mit etwas Phosphortribromid, bei 195° überdestilliert.

Eigenschaften: Grossblätterige Kristallmasse. Löslich in Aether und Terpentinöl. Zersetzt sich mit Wasser langsam unter Bildung von Phosphorsäure und Bromwasserstoff; bildet mit Alkohol Aethylbromid.

---

[1]) H. Erdmann, Lehrb. der anorg. Chemie, 1910, S 360.

[2]) Ann. Chim. Phys. (4) **2** (1864) 5.

Phosphordijodid, P_2J_4.

Nach H. W. Doughty[1]) werden 50 g Jod in einem 200 ccm fassenden Kolben mit 4 g rotem Phosphor vermischt; man erhitzt den Kolben über freiem Feuer, bis das Gemisch vollkommen geschmolzen ist. Dann lässt man auf 60° abkühlen und setzt 2,5 g gelben Phosphor in kleinen Stücken zu. Wenn die ganze Menge Phosphor eingetragen ist, wird die Masse fest. Auf diese Weise kann man Phosphordijodid in jeder beliebigen Menge rasch und sicher darstellen.

Nach Michaelis und Pitsch[2]) löst man trockenen Phosphor und trockenes Jod (im Gewichtsverhältnis von 4 Atomen Phosphor und 2 Atomen Jod) in trockenem Schwefelkohlenstoff und verdunstet diese Lösung unter Absaugen des Schwefelkohlenstoffdampfes bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der sich stark abkühlenden Lösung scheidet sich reines Phosphordijodid ab; die Mutterlauge enthält den Ueberschuss an Phosphor.

Eigenschaften: Hellorange gefärbte Kristalle, die bei 110° schmelzen. An feuchter Luft weniger zersetzlich als Phosphortrijodid.

Phosphortrijodid, PJ_3.

Man leitet nach Besson[3]) in die Lösung von Phosphortrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff trockenen Jodwasserstoff ein und verdampft die Flüssigkeit unter Ausschluss von Wasserdampf zur Trockene. Die Umsetzung vollzieht sich selbst bei der Temperatur einer Kältemischung.

Eigenschaften: Tiefrot gefärbte Kristalle, die bei 61° schmelzen; zersetzt sich an feuchter Luft sofort.

Phosphoniumjodid, PH_4J.

Jodphosphonium.

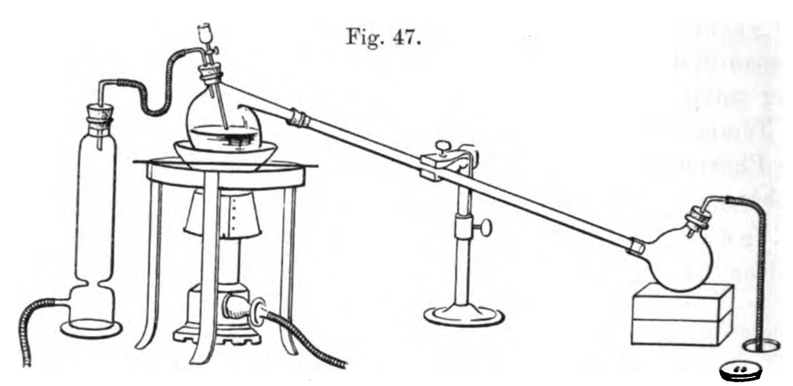
Darstellung nach Baeyer[4]).

In eine nicht zu kleine, tubulierte Retorte (s. Fig. 47) bringt man trockenen Schwefelkohlenstoff, löst darin 100 g Phosphor auf und bringt unter Abkühlung 175 g Jod in kleinen Anteilen ein. Darauf destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab und entfernt den letzten Rest desselben durch einen trockenen Strom von Kohlensäure, in welchem man die Retorte gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wird an Stelle des

[1]) J. Am. Chem. Soc. **27** (1905) 1444.
[2]) Ann. **310** (1900) 66.
[3]) Compt. rend. **124** (1897) 1346.
[4]) Ann. **155** (1870) 269.

Kühlers ein langes, weites, dünnwandiges Glasrohr an die Retorte angefügt und das Ende des Rohres mit einem Gasleitungsrohr in Verbindung gebracht, welches in eine mit etwas Wasser gefüllte Flasche taucht, ohne die Oberfläche des Wassers zu berühren. Darauf gibt man, durch ein am Ende ausgezogenes Trichterrohr 50 g Wasser in kleinen Anteilen zu dem Jodphosphor. Beim jedesmaligen Hinzufügen desselben findet eine lebhafte Reaktion statt; es verdichtet sich Phosphoniumjodid im Innern der Retorte und in dem weiten Glasrohre und es entweicht eine geringe Menge von Jodwasserstoff, die von dem vorgelegten Wasser

Fig. 47.



Aus Arendt, Technik der anorg. Experimentalchemie, 1910.

aufgenommen wird. Nachdem die gesamte Menge des Wassers eingetragen ist, erwärmt man die Retorte anfangs gelinde, später bis zum schwachen Glühen und treibt das Jodphosphonium vollständig in das Glasrohr. Nach dem Erkalten zerschlägt man dasselbe und erhält so das Jodphosphonium in dicken, salmiakähnlichen Krusten, deren Menge bei den angewandten Verhältnissen ungefähr 120 g beträgt.

E i g e n s c h a f t e n : Grosse, wasserhelle, diamantglänzende Kristalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimieren. Sdp. 80°. Durch gelindes Erwärmen lassen sich die Kristalle in verschlossenen Gefässen, ohne zu schmelzen, hin und her sublimieren.

Phosphorsesquisulfid, P_4S_3.

Tetraphosphortrisulfid.

Man verwendet bei der Darstellung nach A. S t o c k[1]) folgende Ausgangsmaterialien:

S c h w e f e l (puriss. cryst., K a h l b a u m), fein gepulvert, bei 100° getrocknet.

[1]) Ber. **43** (1910) 150.

Roter Phosphor, in Portionen von je 100 g 24 Stunden mit etwa 7proz. Natronlauge, nach Entfernen der Lauge 24 Stunden mit Wasser gekocht, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen (Zentrifuge), im Vakuum auf Tonplatten über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Phosphor ist gut verschlossen aufzubewahren. Präparate, die längere Zeit gestanden haben, müssen wegen der Zersetzlichkeit des Phosphors bei Gegenwart von Luft vor der Verwendung frisch ausgewaschen werden.

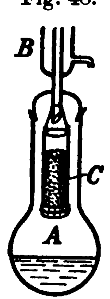
Schwefelkohlenstoff, 24 Stunden mit Chlorkalzium und Quecksilber geschüttelt, destilliert und in braunen Flaschen über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Benzol, destilliert und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Man mischt 155 g Phosphor und 96 g Schwefel sehr sorgfältig und bringt je 40—50 g des Gemenges in einem weiten offenen Reagenzglas unter Darüberleiten von trockenem Kohlendioxyd zur Reaktion. Es empfiehlt sich, eine mit Sand gefüllte Schale unter das Glas zu stellen, da beim Springen des Glases die geschmolzene Masse sofort Feuer fängt. Das Glas wird zuerst in seiner ganzen Ausdehnung schwach (auf etwa 100°) vorgewärmt und dann auf einer Stelle am oberen Rande der Substanz mit kleiner Flamme bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt. Sobald diese durch die ganze, dabei schmelzende Masse gegangen ist, erwärmt man letztere bis zum Destillieren und lässt sie dann im Kohlensäurestrom erkalten. Die Schmelzkuchen werden zerkleinert und mit warmem Schwefelkohlenstoff (200 g auf 100 g Substanz) ausgezogen. Durch Eindampfen der Schwefelkohlenstofflösung erhält man in fast theoretischer Ausbeute rohes, etwa zwischen 130 und 150° schmelzendes Sulfid. Es wird gepulvert und mit heissem Wasser gereinigt. Man übergiesst je 100 g in einem Literrundkolben mit 200 ccm Wasser und leitet in dieses eine Stunde lang einen kräftigen Wasserdampfstrom, so dass alles in Bewegung bleibt. Nach dem Abkühlen dekantiert man die über dem Sulfid stehende Flüssigkeit möglichst vollständig und nimmt das Phosphorsesquisulfid in einem Scheidetrichter mit Schwefelkohlenstoff (etwa 150 g auf 100 g Rohsulfid) auf. Die Lösung, welche sich leicht von der wässerigen Schicht und den ungelösten Verunreinigungen trennen lässt, wird 12 Stunden mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und zunächst auf dem Dampfbade bis zur Bildung von Kristallen, dann im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis zur Trockene eingedampft. Das Eintrocknen darf nicht auf dem Dampfbade geschehen, weil sich das Sulfid bei der hohen Temperatur teilweise zersetzen würde. 100 g Rohprodukt liefern 98 g eines zwischen 169—171,5° schmelzenden Präparates, welches noch etwas Schwefelkohlenstoff enthält, von dem

man es durch Umkristallisieren aus Benzol befreit und zwar auf folgende Weise (s. Fig. 48): Der 5 cm weite Hals des birnenförmigen, etwa 700 ccm fassenden Kolbens A trägt den eingeschliffenen Rückflusskühler B, an dessen Ende mittels eines Drahtes die Extraktionshülse C aufgehängt ist. Letztere besteht aus einem 10 cm langen, 4 cm weiten Glasrohr, welches über dem unteren Rand etwas eingezogen und am oberen Ende mit einigen Häkchen versehen ist. Die untere Oeffnung wird mit gehärtetem Filtrierpapier überbunden. Die Hülse fasst 80 bis 100 g der umzukristallisierenden Substanz. Im Kolben A hält man 300 ccm Benzol in kräftigem Sieden. 100 g Tetraphosphortrisulfid werden in etwa 6 Stunden aus der Hülse herausgelöst. Die aus der Benzollösung abgeschiedenen, gleichmässig kleinen Kristalle werden auf einer Filterplatte vorsichtig abgesaugt (wobei die Substanz sich nicht zu stark abkühlen und keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen darf) und von den letzten Resten des Lösungsmittels durch Ueberleiten trockenen Wasserstoffes befreit. Dies geschieht zweckmässig in einem aufrechtstehenden, nicht zu weiten Glasrohr und wird fortgesetzt, so lange der Wasserstoff noch Benzolgeruch annimmt. Ausbeute: 92 % des Rohproduktes. Durch Einengen der Benzollösung ist noch ein weniger reines Präparat (in einer Menge von 5—7 % des Rohproduktes) zu gewinnen.

Fig. 48.



E i g e n s c h a f t e n : Gelblichgrüne, lange luftbeständige Nadeln vom Schmp. 173—174,5° (korr.). Lösungen z. B. in Benzol und Schwefelkohlenstoff trüben sich an der Luft fast augenblicklich und lassen allmählich einen gelblichweissen, voluminösen Niederschlag ausfallen. Bei Luftabschluss bleibt derselbe aus und bildet sich beim Durchleiten von Sauerstoff durch die Lösung. Gegen Temperaturerhöhung (selbst über 700°) ist Tetraphosphortrisulfid bei Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr beständig.

Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7.

Man mengt[1]) 100 Teile mit Natronlauge gereinigten Phosphor innig mit 173 Teilen Schwefel, bringt die Mischung genau, wie es bei der Darstellung des Tetraphosphortrisulfides beschrieben wurde (s. S. 205), in Portionen von 40—50 g zur Reaktion und erhitzt sie einige Zeit bis zum kräftigen Destillieren. Das erkaltete Produkt wird fein gepulvert und in dem Extraktionsapparat, welcher bei Tetraphosphortrisulfid beschrieben wurde, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Man beschickt die Extraktionshülse mit 40—50 g Rohsulfid und den Kolben

[1]) A. Stock (B. Herscovici) **43** (1910) 414.

mit etwa 300 ccm mittels Phosphorpentoxyd getrocknetem Schwefelkohlenstoff, der in lebhaftem Sieden gehalten werden muss. Die Extraktion erfordert wegen der Schwerlöslichkeit des Tetraphosphorheptasulfides etwa 48 Stunden. Das in glitzernden Kriställchen abgeschiedene Sulfid wird dann noch einmal in derselben Weise umkristallisiert. Die Kristalle werden wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit abgesaugt und im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet.

Eigenschaften: Fast farblose, schwach gelblich gefärbte Prismen. Sdp. 523° bei 760 mm Druck, Dichte bei 17° 2,19. Das beste Lösungsmittel hiefür ist Schwefelkohlenstoff. 1 Teil P_4S_7 löst sich bei 17° in 3500, bei 0° in 20 000 Teilen Schwefelkohlenstoff. Die minimale Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist eine Eigenschaft des P_4S_7, die es von anderen Phosphorsulfiden unterscheidet. Es riecht stark nach Schwefelwasserstoff. Durch kaltes Wasser wird es langsam, durch heisses rasch zersetzt.

Phosphorpentasulfid, P_2S_5.

Zur Darstellung des reinen Sulfides mengt man nach Stock[1]) 100 Teile mit Natronlauge gereinigten roten Phosphor innig mit 260 Teilen Schwefel (2 Phosphor auf 5 Schwefel mit 1% Ueberschuss an Schwefel), bringt die Mischung wie bei der Darstellung des Phosphorsesquisulfides in Portionen von 30—40 g zur Reaktion und erhitzt sie bis zum Destillieren. Das erkaltete Produkt wird grob zerkleinert und in Röhren aus Jenaer-Glas gebracht. Man evakuiert diese mit der Wasserluftpumpe, schmilzt sie zu und erwärmt sie, mit Sand umgeben, in verschraubten Eisenrohren einige Stunden auf etwa 700°. Die Glasrohre werden nach dem Erkalten zerschlagen, der Inhalt gepulvert und im Extraktionsapparat aus siedendem Schwefelkohlenstoff (etwa 300 ccm auf 50 g Sulfid) umkristallisiert. Das ausfallende Sulfid kristallisiert man noch zweimal in derselben Art um und trocknet die hellgelben Kristalle bei 100° im Wasserstoffstrom. Unterlässt man das Erhitzen des Rohproduktes unter Druck, so ist das Umkristallisieren öfter zu wiederholen. ehe ein reines Produkt erzielt wird. Ausbeute 60%.

Eigenschaften: Hellgelbe, fast farblose Kristalle. Schmp. 275°, Sdp. gegen 530°. Schwer löslich in siedendem Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich an feuchter Luft. Löst sich in Alkalihydroxyden und in wässerigem Ammoniak mit schwach gelber Farbe.

[1]) Ber. **43** (1910) 1223.

Phosphorstickstoff, P_3N_5.

Zur Darstellung von Phosphorstickstoff verfährt man nach Stock und Hoffmann[1]) folgendermassen: Man behandelt Phosphorpentasulfid erschöpfend mit gasförmigem, trockenem Ammoniak unter Kühlung durch eine Kältemischung. Das entstandene Produkt wird zunächst im Ammoniakstrom bis auf 230° und dann im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom vorsichtig höher erhitzt. Anfangs entweicht Schwefelammonium, später Phosphor und Schwefel, und es hinterbleibt schliesslich bei heller Rotglut Phosphorstickstoff. Um die letzten Prozente Schwefel zu entfernen, muss die Hitze aber bis fast zur Zerlegung des Phosphorstickstoffes gesteigert werden. Dabei ist es zweckmässig, statt der Porzellanschiffchen beiderseits offene Röhrchen aus Jenaer-Glas anzuwenden, die mit geringem Spielraum in das äussere Jenaer-Rohr hineinpassen. In ihnen kann die Substanz von dem durchgeleiteten Gase viel vollkommener durchstrichen werden als in Schiffchen.

Eigenschaften: Weisser, geruch- und geschmackloser Körper. Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum, im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom bei heller Rotglut ohne einen Rückstand zu hinterlassen in Phosphor und Stickstoff bzw. Ammoniak (im Wasserstoffstrom). Beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 180° zerfällt der Phosphorstickstoff unter Bildung von Phosphorsäure und Ammoniak.

Arsen, As.

I. Darstellung von reinem Arsen.

Das käufliche Arsen enthält als Beimengungen meist Antimon, Wismut, Kupfer und Eisen. Zur Reinigung wird es in einer Retorte oder in einem Kolben sublimiert. Sehr schöne Kristalle erhält man, wenn man einen Erlenmeyerkolben, der das rohe Arsen enthält, in einen hessischen Tiegel stellt und zur Hälfte mit Sand umgibt, darauf den Tiegel erhitzt und, sobald die Sublimation im Gang ist, einen anderen Tiegel umgekehrt darauf stellt, dann eine kurze Zeit mit dem Erhitzen fortfährt und zuletzt langsam erkalten lässt. An den oberen Glaswänden des Kolbens scheidet sich das Arsen unter diesen Umständen in sehr schönen Kristallen ab. Durch die Sublimation lässt sich das Arsen von allen Verunreinigungen, mit Ausnahme des Antimons, befreien.

[1]) Ber. **36** (1903) 314.

Um vollkommen antimonfreies Arsen zu erhalten, geht man nach Orlow[1]) von reinem Natriumarsenat aus. Man fällt aus der Lösung dieser Verbindung mittels Magnesiamixtur Ammoniummagnesiumarsenat, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt die Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak, sammelt die mittleren Fraktionen, wäscht und trocknet sie. Das so erhaltene Produkt mischt man mit Zuckerkohle und sublimiert durch Erhitzen reines Arsen ab.

Aus Arsentrioxyd lässt sich Arsen darstellen, indem man arsenige Säure in konzentrierter Salzsäure löst, Zinnchlorür hinzufügt und erwärmt.

Das abgeschiedene Arsen sammelt man auf einem Filter und wäscht es mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus. Durch Erhitzen im Kohlensäurestrom lässt es sich sublimieren.

Das käufliche Arsen ist gewöhnlich mit einer grauen Oxydschicht überzogen. Diese lässt sich dadurch beseitigen, dass man das Produkt mit einer mässig konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat und etwas Schwefelsäure kocht, hierauf gut mit Wasser, Alkohol und Aether wäscht, trocknet und trocken aufbewahrt. Oder man verjagt in einer Kohlensäureatmosphäre das ziemlich flüchtige Arsentrioxyd durch Erhitzen auf eine Temperatur, die unter dem Sublimationspunkt des Arsens (360—365°) liegt.

II. Darstellung von gelbem Arsen.

Die gelbe, in Schwefelkohlenstoff lösliche Modifikation des Arsens entsteht, wenn Arsendampf plötzlich abgekühlt wird. Wegen der Eigenschaft, in festem Zustande sich sehr schnell in schwarzes Arsen umzuwandeln, in Lösung jedoch haltbar zu sein, muss man, falls man einigermassen grössere Mengen der Substanz erhalten will, den Arsendampf direkt in das Lösungsmittel hineinleiten. Ferner muss der ganze Apparat, der zur Darstellung dient, vor Licht geschützt sein, weil gelbes Arsen sich bei Belichtung noch schneller als im Dunkeln in schwarzes verwandelt.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte haben Erdmann und Unruh[2]) die folgende Arbeitsmethode ausgearbeitet:

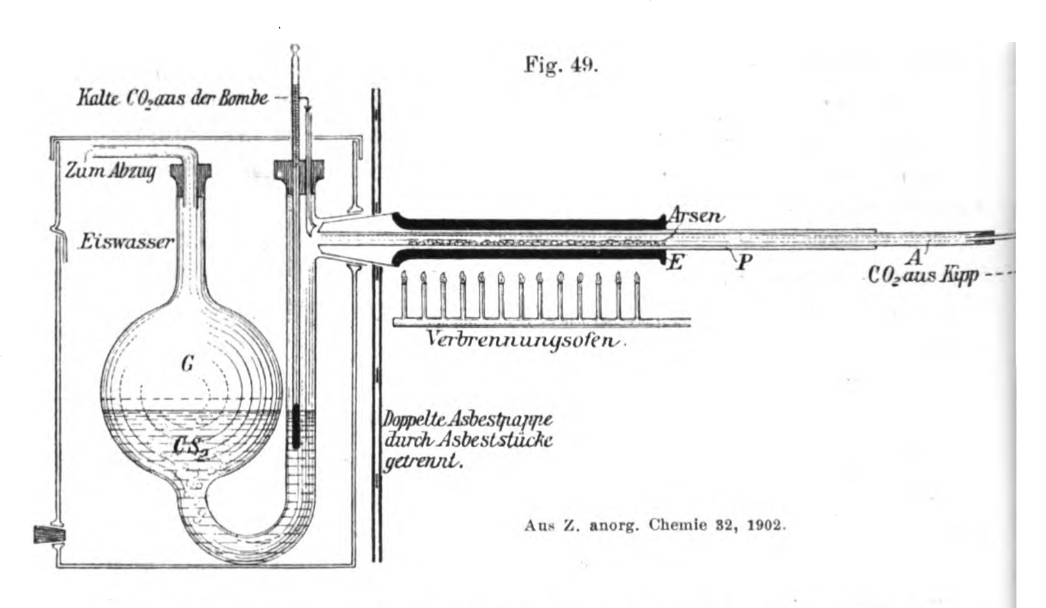
Der Apparat, welcher zur Darstellung dient, ist in der Fig. 43 wiedergegeben. Als Sublimationsröhre dient das Aluminiumrohr A, das wegen seines guten Wärmeleitungsvermögens den bei Anwendung eines

[1]) Chem. Ztg. **25** (1901) 290.

[2]) Z. anorg. Chem. **32** (1902) 439; s. auch A. Stock und W. Siebert Ber. **37** (1904) 4572; **38** (1905) 966.

Glasrohres auftretenden Uebelstand vermeidet, dass sich an der Uebergangsstelle von der heissen Sublimationstemperatur zu der niedrigen Temperatur des Abkühlungsgefässes ein dichter Arsenpfropfen bildet. Das Aluminiumrohr besitzt etwa 3 mm Wandstärke, 20 mm lichte Weite und 1 m Länge. Es wird mit Asbestpapier (P) 2 mm dick umwickelt und mit Wasserglas geleimt. Ueber das Rohr wird ein dicht anliegendes Eisenrohr E von 40 cm Länge geschoben. Aus diesem ragt das Aluminiumrohr auf der rechten Seite ungefähr 50 cm hervor und wird durch Glasrohr und Kork mit einem Kippschen Kohlensäureapparat, der mit Waschflasche und Trockenflasche (H_2SO_4) versehen ist, verbunden. Der auf der linken Seite herausragende Teil des Aluminium-

Fig. 49.



Aus Z. anorg. Chemie 32, 1902.

rohres wird weiter mit Asbestpapier und Wasserglas umwickelt bis zu 15 mm Dicke und bildet so ein starkes, die Wärme wenig leitendes, aussen etwas konisches Rohr, mit dem es in den weiten Hals des Aufnahmegefässes G hineingeschoben wird. Das Eisenrohr wird in einem Verbrennungsofen zur dunklen Rotglut erhitzt; das Arsen liegt an dieser Stelle in dem Aluminiumrohr, verdampft und behält seine Temperatur bis an die Mündung des Rohres bei.

Das Aufnahmegefäss G ist aus Glas, hat die Form einer U-Röhre (2 cm weit und 20 cm hoch), deren einer Schenkel zu einer Kugel von 12 cm Durchmesser aufgeblasen ist; an dem anderen Schenkel befindet sich der weite, etwas konische Hals (4—5 cm lichte Weite), in welchen das dicke Asbestrohr genau hineinpasst. Durch die obere Oeffnung der U-Röhre wird ein Thermometer und ein Glasrohr mit

erweiterter Oeffnung eingeführt und mit einem Kork befestigt. Durch dieses Rohr wird ein Kohlensäurestrom eingeleitet, der aus einer Bombe entnommen wird und durch eine lange, in starker Kältemischung befindliche Bleischlange auf — 20° abgekühlt ist.

In das Aufnahmegefäss kommen ungefähr 300 ccm reiner Schwefelkohlenstoff. Die Gefahr zu grosser Erhitzung des letzteren ist durch den kalten Kohlensäurestrom beseitigt (die Temperatur des Gasgemisches über dem Schwefelkohlenstoff beträgt 8—15°).

Hinter das erste Aufnahmegefäss sind noch zwei andere ebensolche Gefässe angesetzt, die dieselbe Höhe und Rohrweite, aber eine kleinere Kugel (8 cm Durchmesser) haben und mit je 100—120 ccm Schwefelkohlenstoff beschickt sind. Die Verbindung geschieht wieder mit Kork und Glasrohr. Aus dem dritten Gefäss entweicht bei normalem Verlauf kein Arsen mehr, sondern nur Kohlensäure mit Schwefelkohlenstoff.

Die drei Gefässe werden in eine Blechbüchse gestellt; der weite Hals der grossen U-Röhre ragt aus der Büchse hervor, die deshalb in Höhe der Mitte des Halses in zwei Teile geteilt ist. Ein gutschliessender Deckel, mit einer Durchbohrung für das Thermometer und für das Glasrohr zur Einführung des kalten Kohlensäurestromes, schützt den ganzen Apparat vor Licht.

Zur Kühlung des Apparates genügt Eiswasser; dieses steht so hoch, dass der konische Hals des ersten Gefässes noch unter Wasser liegt. Stärkere Kühlung anzuwenden, ist nicht zweckmässig, weil mit Abnahme der Temperatur auch die Löslichkeit des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff sich sehr verringert.

Man erhält mit dem Apparat 10—12 g gelbes Arsen im ersten Gefäss, 3—4 g im zweiten; im dritten Gefäss findet sich bei normalem Gang der Operation kein Arsen mehr vor.

Das zur Destillation kommende Arsen muss vorher gereinigt werden, was zweckmässig durch Sublimation in einem Kohlensäurestrom geschieht. Die als Verunreinigung sich immer auf der Oberfläche bildende Oxydschicht wird durch Erhitzen vertrieben (s. unter I). Bei der Destillation des Arsens zur Darstellung der gelben Modifikation dient ein in der Abbildung wiedergegebener Verbrennungsofen.

Die Isolierung des gelben Arsens aus der erhaltenen Schwefelkohlenstofflösung geschieht folgendermassen: Die erhaltene Lösung wird von etwas schwarzem Arsen abfiltriert und auf dem Wasserbade etwa zur Hälfte ihres Volumens eingedampft. (Diese Lösung lässt sich bei 15—20° aufbewahren.) Man dampft dann noch in einem weiten Reagenzglase bis zur Sättigung ein und bringt nun die Lösung in eine dunkel gehaltene Kältemischung von mindestens — 70° (Aether-Kohlensäure). Hiebei scheidet sich fast alles Arsen als gelbes Pulver ab.

Den darüber befindlichen Schwefelkohlenstoff kann man entweder mit einer Pipette entfernen oder im Dunkeln dekantieren. Da sich bei Herausnahme des Reagenzglases die Temperatur nur allmählich erhöht, bleibt das Arsen noch einige Zeit gelb; es muss aber zur Aufbewahrung sofort wieder in die Temperatur der Kältemischung gebracht werden.

Eigenschaften: Das gewöhnliche kristallisierte Arsen ist metallglänzend, nicht sehr hart und sehr spröde. Es phosphoresziert beim Erhitzen auf etwas über 200°, wenn Sauerstoff zugegen ist. Unter 360° verdampft es nicht; der eigentliche Verdampfungspunkt liegt bei 449,5°. An der Luft überzieht sich Arsen rasch mit einer Schicht von Arsentrioxyd und verliert dadurch den Glanz.

Die wichtigsten Eigenschaften des gelben Arsens gehen aus dem bezüglich der Darstellung Gesagten hervor. Direktes Sonnenlicht bewirkt die Umwandlung in schwarzes Arsen in weniger als einer Minute. Gelbes Arsen riecht nach Knoblauch.

In 100 ccm Schwefelkohlenstoff lösen sich

bei	+46°	+18—20°	+12°	0°	—15°	—60°	—80°
gelbes Arsen	11	7,5—8	5,5—6	3,8—4,0	2,0—2,5	0,8—1,0	0

Arsenwasserstoff, AsH_3.

Arsin.

1. Zur Ausführung der meisten Versuche mit Arsenwasserstoff lässt sich ein Gemisch von wenig Arsenwasserstoff mit viel Wasserstoff verwenden, wie ein solches entsteht, wenn man arsenige Säure oder Arsensäure zu einer wasserstoffentwickelnden Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure fügt. Man bedient sich dabei des Marshschen[1]) Apparates, der folgendermassen zusammengesetzt ist: Ein nicht zu grosses Kölbchen ist verschlossen mit einem zweifach durchbohrten Stopfen, der ein Gasableitungsrohr und eine bis zum Boden des Kölbchens reichende Trichterröhre trägt. In diesem Kölbchen befinden sich einige Stangen Zink; durch die Trichterröhre giesst man verdünnte Schwefelsäure (20proz.) zu, und zwar so viel, dass das untere Ende der Trichterröhre ziemlich tief in die Flüssigkeit taucht und somit keine Luft von aussen eindringen kann. Wenn der durch Einwirkung der Säure auf das Zink entwickelte Wasserstoff die Luft aus dem Gefässe vollständig verdrängt hat, lässt man durch die Trichterröhre eine Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure zulaufen, worauf sofort das entwickelte Gas Arsenwasserstoff enthält; zum Trocknen leitet man es

[1]) J. prakt. Chem. **11** (1837) 247; **18** (1839) 445; Pharmaceutical Journal **46** (1918) 286.



durch eine Chlorkalziumröhre. Wegen der ungeheuren Giftigkeit des Arsenwasserstoffes (auch in starker Verdünnung) darf man die Entwicklung von Arsenwasserstoff nur in einem gut ziehenden Abzug vornehmen. Zur Unschädlichmachung kann man das Gas am Ende der Glasröhre, aus welcher es entweicht, entzünden; doch hat man dafür zu sorgen, dass vorher alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, weil sonst eine Knallgasexplosion eintreten würde. Wegen des bei der Verbrennung sich bildenden Dampfes von Arsenik ist trotzdem die Anwendung eines gut ziehenden Abzuges unerlässlich.

2. Reines Arsenwasserstoffgas erhält man durch Einwirkung von Wasser oder verdünnter Säure auf Natriumarsenid. Man verfährt nach Saunders[1]) folgendermassen: Man stellt zunächst Arsennatrium her durch Zusammenschmelzen von Arsen und Natrium. Ein Porzellanschiffchen wird mit gepulvertem Arsen gefüllt. Auf dieses Pulver legt man einige kleine Stückchen von frisch geschnittenem Natrium und bringt das Schiffchen sofort auf einem Streifen Asbestpapier in eine kurze, weite Verbrennungsröhre. Die Enden der Röhre werden mit Stopfen ganz locker verschlossen. Man erhitzt nun die Röhre langsam mit einem Brenner. Bei beginnender Rotglut des Glases tritt plötzlich die Reaktion mit so grosser Heftigkeit ein, dass die Röhre manchmal zerspringt[2]). Nach dem Ablauf der Reaktion schliesst man das Rohr und lässt es erkalten.

Einen zweckmässigen Apparat zur Entwicklung des Arsenwasserstoffgases aus dem Natriumarsenid erhält man, wenn man an eine weite Röhre, welche oben mit einem Glashahn endigt, im Winkel eine andere Röhre ansetzt, welche weit genug ist, um das Schiffchen mit Inhalt frei hindurch fallen zu lassen. Man füllt den Apparat mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und lässt dann das Schiffchen durch die seitliche Röhre hineinfallen. Das entwickelte Gas sammelt sich oben in der Hauptröhre und kann durch den Glashahn in andere Gefässe übergeführt werden. Es besteht zu etwa 90% aus Arsenwasserstoff.

Um es von dem beigemengten Wasserstoff zu trennen und völlig zu reinigen, lässt man das Gas nach Lebeau[3]) durch Gefässe streichen, welche auf —20° gekühlt sind, wobei es die Hauptmenge der Feuchtigkeit verliert, trocknet es dann durch Ueberleiten über Phosphorpentoxyd und verflüssigt es in einer Mischung von Azeton und fester

[1]) Chem. News **79** (1899) 66.

[2]) Zur Fürsorge halte man deshalb ein grosses Gefäss mit Kupfervitriollösung bereit, in welches man das Reaktionsprodukt wirft, da es sonst an der feuchten Luft sogleich den giftigen Arsenwasserstoff entwickeln würde.

[3]) Moissan, Traité de Chim. minerale I, 817.

Kohlensäure. Durch Verdampfenlassen des erhaltenen reinen Kondensates erhält man reines Arsenwasserstoffgas[1]).

Eigenschaften: Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches bei — 55° zu einer wasserhellen, tropfbaren Flüssigkeit wird. Es riecht sehr widerlich, laucharțig und wirkt eingeatmet selbst dann sehr giftig, wenn es mit viel Luft oder Wasserstoff gemischt ist. 1 Vol. Wasser absorbiert $^1/_5$ Vol. Arsenwasserstoffgas. Das Gas wird nicht merklich gelöst von wässerigen Alkalien, Alkohol und Aether, dagegen reichlich von Terpentinöl. Beim Erhitzen zerfällt Arsenwasserstoff sehr leicht; auch die Einwirkung von Sonnenlicht bewirkt Zerfall. Nach Brunn[2]) beginnt die Zersetzung bei 230°.

In Anbetracht der ausserordentlichen Giftigkeit[3]) des Arsenwasserstoffes sind selbstverständlich alle Manipulationen mit demselben unter Anwendung grösster Vorsicht auszuführen. Im Falle einer Vergiftung empfiehlt sich energisches Abreiben des ganzen Körpers mit Kölnischem Wasser, Aethereinspritzung, Einflössen von Champagner, Kognak oder schwarzem Kaffee.

Arsentrioxyd, As_2O_3.

Arseniksäureanhydrid, weisser Arsenik, Arsenicum album.

Arsentrioxyd kommt als glasiges (porzellanartiges) Produkt und als kristallinisches Pulver in den Handel.

Zur vollkommenen Reinigung (es kommt bis auf einen geringen Gehalt an Antimontrioxyd fast rein in den Handel) wird Natriumarsenat dargestellt; die Lösung wird vom unlöslichen antimonsauren Natron abfiltriert und mit Schwefeldioxyd behandelt, worauf sich das Arsentrioxyd in Form stark glänzender Oktaëder abscheidet.

Eigenschaften: Arsentrioxyd kristallisiert je nach den Umständen in regelmässigen Oktaëdern und Tetraëdern oder in monoklinen Nadeln und Blättern. Das amorphe Arsen bildet eine glasartige, durchsichtige Masse, die an der Luft bald in porzellanartiges Arsentrioxyd übergeht. In Wasser ist Arsentrioxyd nur sehr langsam löslich; 100 Teile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 3,77 Teile, bei 3stündigem Kochen 11,46 Teile glasigen Arsentrioxydes. Bei 200° verflüchtigt sich Arsenik, ohne vorher zu schmelzen.

Arsentrioxyd ist ein heftig wirkendes, äusserst schmerzerregendes Gift. Als Gegenmittel wird ein Gemisch von feuchtem, frisch ge-

---

[1]) Ueber die Gewinnung von hochprozentigem Arsenwasserstoff siehe H. Thoms und L. Hess, Ber. der Deutschen Pharm. Gesellsch. **30** (1920) 483. Siehe ferner L. Birckenbach, Chem. Ztg. 45 (1921) 61.

[2]) Ber. **22** (1889) 3205.

[3]) Vierteljahresschrift für gerichtl. Med. u. öffentl. Sänitätswesen **55** (1918) 69.

fälltem Ferrihydroxyd und nicht stark gebrannter Magnesia benutzt. Auch kann man eine mit überschüssigem Magnesiumoxyd versetzte Lösung von Ferrisulfat oder Eisenchlorid anwenden (Antidotum Arsenici).

Prüfung[1]).

Nicht flüchtige Verunreinigungen. 1 g Arsentrioxyd in einem Porzellanschälchen erhitzt (Vorsicht!) soll sich verflüchtigen, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Bariumsulfat, Talk, Kalziumsulfat usw. 0,5 g Arsentrioxyd sollen sich in einem Gemisch von 5 ccm Ammoniak (0,96) und 5 ccm Wasser vollständig und klar lösen.

Schwefelarsen. 5 g Arsentrioxyd werden in 5 ccm Natronlauge und 15 ccm Wasser gelöst; versetzt man die klare Lösung mit zwei Tropfen Bleiazetatlösung, so darf keine Veränderung eintreten.

Arsenpentoxyd, As_2O_5.

Arsensäureanhydrid.

Alle Hydrate der Arsensäure verlieren beim Erhitzen auf 250 bis 300° ihren Wassergehalt und gehen in Arsenpentoxyd über. Zur Darstellung aus Arsentrioxyd erhitzt man 100 g desselben in einem Kolben mit 150 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38, verdunstet die Lösung und erhitzt den Rückstand bis zur schwachen Rotglut.

Eigenschaften: Weisse, amorphe Masse, die an feuchter Luft zerfliesst und sich oberhalb 400° zersetzt in Arsentrioxyd und Sauerstoff[2]). Löst sich in Wasser langsam unter Bildung von Arsensäure.

Arsensäure, $H_3AsO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$.

Acidum arsenicicum.

200 g erbsengrosse Stücke von Arsentrioxyd werden in einer Retorte mit Knierohr und Tubus mit 200 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 übergossen; dann wird langsam erwärmt, bis sich keine Stickoxyde mehr entwickeln. Die erhaltene Lösung wird von den unverbrauchten Stücken Arsentrioxyd abgegossen, noch einmal mit 100 ccm Salpetersäure versetzt und zur Trockene eingedampft. Den erhaltenen Rückstand löst man durch längeres Erwärmen mit wenig Wasser und dampft zur Sirupdicke ein; dann lässt man das Produkt in einem geschlossenen Gefässe zweckmässig in der Kälte (unter 15°) stehen und fügt, wenn möglich, einen kleinen Kristall von Arsensäure hinzu. Hat

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.
[2]) Anger, Compt. rend. **134** (1902) 1061; Ber. **30** (1897) 1343.

man die Konzentration richtig getroffen, so erhält man sehr schöne grosse Kristalle des Hydrates $AsO(OH)_3 \cdot {}^1/_2H_2O$. War die Kristallisation zu schnell erfolgt, so saugt man die Masse ab, schmilzt die Kristalle bei geringer Wärme und lässt den Schmelzfluss langsam erkalten, wodurch ebenfalls grössere Kristalle erzielt werden.

Eigenschaften: Das gewöhnliche Hydrat der Arsensäure, $AsO(OH)_3 . {}^1/_2H_2O$, kristallisiert in klaren rhombischen Tafeln oder Säulen, die zerfliesslich und in Wasser unter Wärmeabsorption leicht löslich sind.

Spezifisches Gewicht der wässerigen Lösungen verschiedener Konzentration nach Kopp[1]).

Vol.-Gew.	% As_2O_5	% H_3AsO_4	Vol.-Gew.	% As_2O_5	% H_3AsO_4	Vol.-Gew.	% As_2O_5	% H_3AsO_4
1,00	0,00	0,00	1,45	40,55	50,40	1,90	61,85	76,37
1,05	6,25	7,71	1,50	43,55	53,70	1,95	63,50	78,30
1,10	11,85	14,60	1,55	46,30	57,10	2,00	65,00	80,20
1,15	17,05	21,04	1,60	49,00	60,40	2,05	66,85	82,50
1,20	21,80	26,90	1,65	51,50	63,50	2,10	68,10	84,07
1,25	26,15	32,20	1,70	53,80	66,40	2,15	70,00	86,40
1,30	30,15	37,20	1,75	56,00	69,10	2,20	71,25	87,90
1,35	33,85	41,70	1,80	58,00	71,60	2,25	72,55	89,50
1,40	37,30	46,04	1,85	60,00	74,07	2,30	73,85	91,90

Arsentrifluorid, AsF_3.

Zur Darstellung von Arsentrifluorid erhitzt man nach Moissan[2]) in einer Bleiretorte ein Gemisch von gleichen Teilen Fluorkalzium und Arsentrioxyd mit dem doppelten Gewichte konzentrierter Schwefelsäure. Dabei geht das Arsenfluorid als farblose Flüssigkeit über. Es ist gut, die Destillation nicht zu weit zu treiben, weil sonst zuletzt in den Rezipienten eine ölige, mit Arsentrifluorid nicht mischbare Flüssigkeit übergeht.

Eigenschaften: Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Erstarrt bei —8,5° zu einer kristallinischen Masse und siedet bei 63°. Verursacht, auf die Haut gebracht, tiefe, eiternde Wunden. Mischt sich mit Wasser zu einer klaren Flüssigkeit.

[1]) J. prakt. Chem. **69** (1856) 270.

[2]) Compt. rend. **99** (1884) 874.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$.

Arsenchlorür.

Man leitet nach Dumas[1]) trockenes Chlor über Arsen, das sich in einer Retorte befindet, und treibt das gebildete Arsentrichlorid durch schwaches Erwärmen in eine Vorlage über. Das Destillat wird durch Rektifikation über gepulvertem Arsen vom überschüssigen gelösten Chlor befreit. Wegen der Giftigkeit der Arsentrichloriddämpfe ist die Operation mit Vorsicht und nur unter einem gut ziehenden Abzug auszuführen.

Eigenschaften: Farblose, ölige, an der Luft rauchende, sehr giftige Flüssigkeit, die bei -18^0 zu weissen, perlmutterglänzenden Nadeln erstarrt; siedet unzersetzt bei 130^0. 1 Mol. Arsentrichlorid braucht zur Lösung 9 Mol. Wasser; der entstandenen Lösung können noch weitere 9 Mol. Wasser zugesetzt werden, ohne dass eine Abscheidung eintritt, wogegen ein grösserer Wasserzusatz zu Fällung von Arsentrioxyd führt. Reines Arsentrichlorid löst Alkalijodid, auch Schwefel, Phosphor und Oele werden in erheblichem Maße gelöst.

Arsentribromid, $AsBr_3$.

Arsentribromid wird am einfachsten durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Arsen dargestellt. Nach Jory[2]) gestaltet sich die Herstellung folgendermassen: Eine mit Brom beschickte Retorte wird auf dem Wasserbade erhitzt; sie ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, der ein S-förmig gebogenes Weltersches Sicherheitsrohr trägt und ausserdem eine Ableitungsröhre für die Bromdämpfe. Letztere ist zweimal gebogen und so angeordnet, dass das kondensierte Brom in die Retorte zurückfliessen kann. Sie steht in Verbindung mit einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, welches das Arsen aufnimmt und welches erhitzt wird; um eine Verflüchtigung des Arsens bis in die Vorlage hinein zu verhüten, muss es am anderen Ende lang ausgezogen sein. Die Vorlage selbst ist doppelt tubuliert; der zweite Tubus ist durch ein Rohr verschlossen und stellt die Verbindung mit der Aussenluft her. Man erhält mittels des Apparates ein gut kristallisiertes Präparat, das nicht weiter gereinigt werden muss, wenn bei der Darstellung ein Ueberschuss von Arsen vorhanden war und man die Bromdämpfe langsam entwickelt hat.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die an der Luft ziemlich beständig sind und sich erst beim Feuchtwerden unter schwachem

[1]) Pogg. **9**, 308; s. auch Journ. Ind. and Engin. Chem. **11** (1919) 109.
[2]) J. Pharm. Chim. (6) **12** (1900) 312; C.-B. 1900, II, 1003.

Rauchen zersetzen. Sie schmelzen bei 31°; der Siedepunkt liegt bei 221°. Wird von Wasser sehr rasch zersetzt unter Ausscheidung von Gemischen wechselnder Zusammensetzung.

Arsendijodid, As_2J_4.

Arsendijodid bildet sich, wenn man Jod mit einem Ueberschuss von Arsen im Einschlussrohr längere Zeit auf 230° erhitzt[1]). Da die Verbindung ungemein luft- und wasserempfindlich ist, erfordert ihre Reindarstellung Beobachtung besonderer Massregeln. Nach Schlenk[2]) verfährt man folgendermassen: Man erhitzt ein Gemenge von 20 g Jod und 20 g gepulvertem Arsen in einem Einschmelzrohr, aus dem man vor dem Zuschmelzen die Luft mit Kohlendioxyd verdrängt hat, im Schiessofen 7 Stunden lang auf 230°. Während des Erkaltens gibt man dem Schiessofen eine schräge Stellung, so dass der Inhalt des Rohres, der aus einem Gemisch von Arsenjodür und überschüssigem Arsen besteht, sich am Ende der Röhre zusammensetzt. Die Isolierung des reinen Arsenjodürs geschieht durch Umkristallisieren aus siedendem Xylol unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. Dazu erweist sich die in den Abbildungen 50—54 wiedergegebene Apparatur als sehr zweckmässig. Man zerschlägt das Einschmelzrohr und bringt den Inhalt rasch in das Gefäss A der Fig. I. Dieses Gefäss ist ein Destillationskolben (von 300—400 ccm Rauminhalt) mit nach aufwärts gerichtetem Ansatz; ein kurzer Rückflusskühler lässt sich in der Weise, wie in der Figur gezeigt ist, mit dem Kolben verbinden. Durch ein Gaseinleitungsrohr B wird ein vollständig luftfreier, mit Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd getrockneter Kohlensäurestrom dauernd eingeleitet, wobei zunächst Stopfen C geschlossen, Stopfen D aber nur locker aufgesetzt ist. In dem Kolben A wird nun das Arsenjodür mit etwa 150 ccm trockenem Xylol gekocht, wobei es nach und nach in Lösung geht. Die Lösung wird dann unter Luftabschluss filtriert, was bequem in der durch Fig. II wiedergegebenen Apparatur geschehen kann. Zunächst wird der Stopfen D auf das Kühlrohr fest aufgesetzt, dagegen Stopfen C geöffnet, so dass der durch die Röhre B eingeleitete Kohlensäurestrom bei C entweicht. Dann wird ein Vorstoss E, welcher ein in Form eines Soxhlet-Filters aus gehärtetem Filtrierpapier gefaltetes Filter F enthält, darüber gesetzt und auf diesen Vorstoss wieder ein zweiter Kolben (A_1) in der aus Fig. II ersichtlichen Weise gesteckt. Wenn nach etwa 5 Minuten langem Durchleiten von Kohlensäure die Luft vollständig aus Vorstoss E und Kolben A_1 verdrängt ist, wird der Apparat so gedreht, dass die siedend

[1]) Bamberger und Philipp, Ber. **14** (1881) 2643.

[2]) Ann. **394** (1912) 218 und Privatmitteilung.

heisse Xylollösung des Arsenjodürs auf das Filter F und durch dasselbe in den Kolben A_1 fliesst. Man setzt nun einen Kohlensäurestrom an der Röhre G an, entfernt Kolben A und Vorstoss E und lässt die Flüssigkeit im Kolben A_1 erkalten. Es kristallisiert aus ihr das Arsenjodür in Form dünner, fast zentimeterlanger roter Prismen aus. Das Abfiltrieren und Trocknen muss ebenfalls wieder unter Luftausschluss geschehen; dazu dient der Filtrierapparat H, der in Fig. IV abgebildet ist. Er besteht

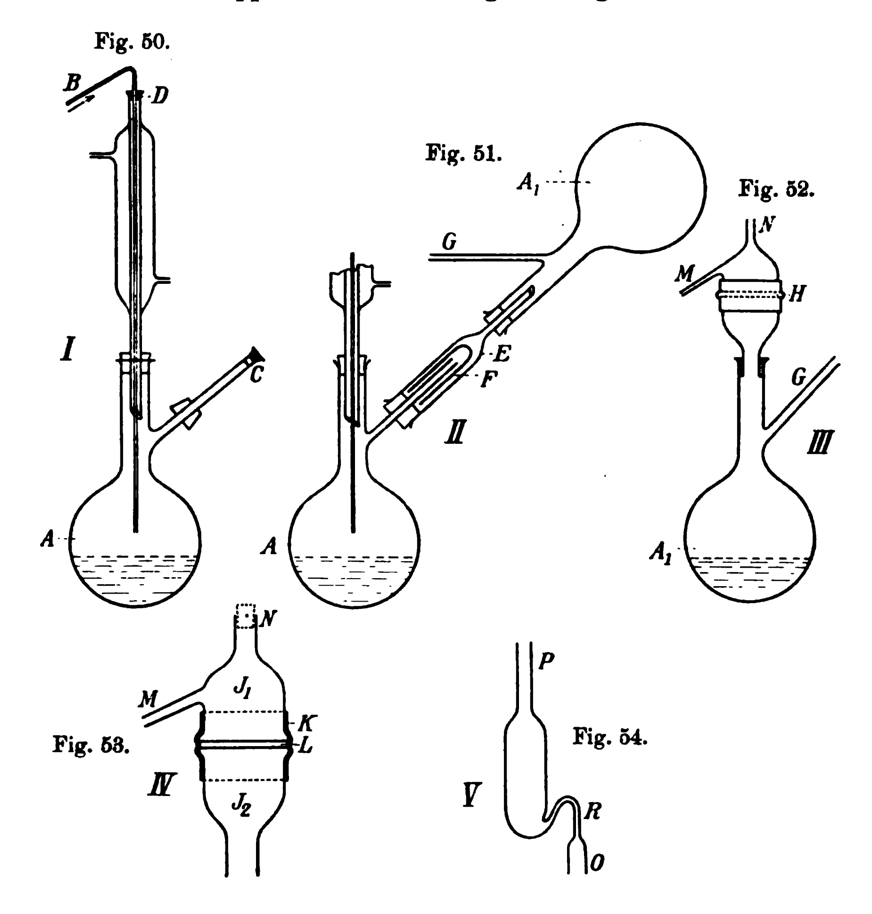


Fig. 50. Fig. 51. Fig. 52. Fig. 53. Fig. 54.

aus zwei aufeinander gestellten Teilen J_1 und J_2, welche mit einem Stück Gummischlauch K luftdicht verbunden sind; zwischen J_1 und J_2 wird eine Porzellanfilterplatte L und ein Papierfilter gelegt. Dieser Filterapparat wird in der aus Fig. III ersichtlichen Weise auf Kolben A_1 befestigt. Hat der durch G eingeleitete Kohlensäurestrom die Luft aus dem Filterapparat verdrängt, so wird durch Neigen des Kolbens die Flüssigkeit und der Niederschlag auf das Filter hinübergespült. Da während des Filtrierens (und so lange der auf dem Filter befindliche

Niederschlag noch viel Xylol enthält) der von G kommende Gasstrom gehemmt ist, lässt man zur Vorsicht durch M noch einen anderen Kohlensäurestrom streichen, damit die Luft nicht in J_1 eindringen und durch das Filter L zur Substanz gelangen kann. Ist die Flüssigkeit vom Filter abgelaufen, so lässt man zur Trocknung noch weiter einige Zeit Kohlensäure (von G aus kommend) durch das Filter streichen, schliesst dann die Ablaufröhre N mit einem Stopfen und entfernt den Kolben A_1. Die Substanz, die sich nach der Filtration in J_2 befindet, wird durch den von M kommenden Kohlensäurestrom vor Luft geschützt und weiter getrocknet. Wenn sie nicht mehr an einem eingeführten Glasstab anhaftet, also genügend trocken ist, führt man sie in das durch Fig. V wiedergegebene Wägeröhrchen über. Dieses Wägeröhrchen wird mit einem Schlauch bei O an den vorher bei G (Fig. III) angeschlossenen Kohlensäurestrom angesetzt, und es wird, ohne dass man das Durchleiten des Gases unterbricht, mit diesem Röhrchen durch P die Substanz aufgenommen. Schliesslich wird das gefüllte Wägerohr bei O und P mit kleinen, gut schliessenden Gummistopfen verschlossen oder, wenn man die Substanz länger aufbewahren will, bei P und R zugeschmolzen.

Eigenschaften: Arsendijodid bildet prächtig rote Prismen, die (unter Kohlensäure) bei 128° schmelzen. Luftsauerstoff zersetzt die Substanz ausserordentlich rasch, wobei die Kristalle trüb und gelbrot werden; von Wasser wird die Verbindung unter Abscheidung von schwarzem Arsen in Arsentrijodid übergeführt.

Arsentrijodid, AsJ_3.

1. Nach Wiggers[1]) bereitet man sich eine gesättigte Lösung von Jod in Aether, giesst dieselbe in einen Kolben zu überschüssigem Arsenpulver und erhitzt unter wiederholtem Umschütteln bis zum Verschwinden der Jodfarbe am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit wird hierauf heiss filtriert; beim Erkalten scheidet sich Arsentrijodid prächtig kristallisiert aus.

2. Nach Cowley und Catford[2]) verreibt man 10 Teile gepulvertes Arsen und 51 Teile zweimal sublimiertes Jod mit wenig Wasser zu einer Paste und erwärmt nach Zusatz des Restes der im ganzen zu verwendenden 200 Teile Wasser in einer flachen Schale ohne zu rühren schwach auf dem Wasserbade. Nach $^1/_2$ Stunde dampft man unter Rühren rasch zur völligen Trockene ein. Den Rückstand kristallisiert man aus siedendem Xylol um.

[1]) Lehrbuch v. Graham-Otto, 5. Auflage, II, 462.

[2]) Pharm. J. (4) 21, 131; C.-B. 1905, II, 809.

Eigenschaften: Glänzend rote Tafeln oder Blättchen, die bei 146° schmelzen. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Solventien. Beim Liegen an der Luft zersetzt es sich allmählich unter Bildung von Jod und Arsentrioxyd.

Arsendisulfid, As_2S_2.

Rotes Arsensulfid, Realgar, Sandarach.

Das in der Natur als Realgar vorkommende Arsendisulfid erhält man künstlich nach Gélis[1]), wenn man 5 Teile Arsen mit 1 Teil Schwefel in einer Glasretorte zusammenschmilzt oder 4 Teile Arsentrioxyd mit 2 Teilen Schwefel sublimiert. Bei ersterer Darstellung vollzieht sich die Vereinigung unter Lichterscheinung und es destilliert die Verbindung als schwarze Flüssigkeit über, die bald zu einer roten, klaren Masse erstarrt, während das überschüssige Arsen in der Retorte zurückbleibt.

Eigenschaften: Rote, kristallinische, in gepulvertem Zustande pomeranzengelbe Masse, welche leicht zu einer schwarzen bis braunschwarzen Flüssigkeit schmilzt und aus dem Schmelzfluss kristallinisch erstarrt.

Arsentrisulfid, As_2S_3.

I. Gewöhnliches Arsentrisulfid, Auripigment, Rauschgelb.

Arsentrisulfid bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von arseniger Säure. Das auf nassem oder auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von Realgar mit Schwefel erhaltene amorphe gelbe Produkt wird eine kristallinische Masse, wenn man ihre konzentrierte Lösung in Natriumkarbonatlösung längere Zeit auf 70—80° erwärmt (beim Kochen entsteht dagegen eine Fällung von As_2S_2!). Es scheiden sich dann rotbraune Kristallkrusten von Arsentrisulfid ab.

II. Kolloides Arsentrisulfid.

Eine sehr beständige Lösung von kolloidem Arsentrisulfid erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 1 Teil Arsentrioxyd in 80 Teilen ausgekochten destillierten Wassers.

Konzentrierte Lösungen erhält man nach Schulze[2]), indem man in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten verdünnten Arsentrioxydlösung neue Mengen von arseniger Säure löst, abermals Gas

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **30** (1873) 114.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **25** (1882) 436.

einleitet und das Verfahren mehrmals wiederholt, schliesslich aber die Flüssigkeit von ausgeschiedenem festen Sulfid abfiltriert. (Die höchste von Schulze erreichte Konzentration war 37,46% As_2S_3.)

Eigenschaften: Das gefällte und getrocknete Arsentrisulfid bildet eine gelbe, amorphe bröckliche Masse, die beim Kochen mit Wasser etwas Schwefelwasserstoff abgibt und eine Spur arseniger Säure in das Wasser gehen lässt. Es schmilzt leicht und lässt sich unter Ausschluss der Luft unzersetzt oberhalb 700° verdampfen.

In kristallisiertem Zustande kommt die Verbindung in der Natur als Auripigment vor; zitronen- bis pomeranzengelbe, fettglänzende Kristalle.

Die verdünnten kolloiden Lösungen sind in der Durchsicht rein gelb, im auffallenden Lichte rötlich gelb fluoreszierend. Die konzentrierten Lösungen dagegen sind undurchsichtig milchig, intensiv gelb, unter dem Mikroskop aber klar.

Arsenpentasulfid, As_2S_5.

Bei der Fällung von angesäuerten Arsensäurelösungen mit Schwefelwasserstoff entsteht unter gewöhnlichen Verhältnissen ein Gemisch von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel. Die Bildung von Arsenpentasulfid wird begünstigt durch Gegenwart starker Salzsäure, niedrige Temperatur und rasches Einleiten. Eine Fällung von reinem Arsenpentasulfid erhält man, wenn man nach Neher[1]) die wässerige Lösung von Arsensäure mit 2 Vol. konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,2) versetzt und dann in der Kälte einen sehr raschen Strom von Schwefelwasserstoff eine Stunde lang hindurchleitet. Dabei ist zu beachten, dass man die konzentrierte Salzsäure langsam, eventuell sogar unter Kühlung, zur Arsensäurelösung hinzusetzen muss, weil sonst die Flüssigkeit sich hinreichend erwärmt, um bereits einen Teil der Arsensäure durch den Chlorwasserstoff reduzieren zu lassen.

Eigenschaften: Trockenes Arsenpentasulfid gleicht dem gefällten Trisulfid, ist aber ein wenig heller. Beim Erhitzen schmilzt es, bei höherer Temperatur (500°) zerfällt es in Arsentrisulfid und Schwefel. Bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt es unter Bildung von arseniger Säure, Arsentrisulfid und Schwefel.

---

[1]) Z. anal. Chem. **32** (1893) 45.

Arsentriselenid, As_2Se_3.

Arsentriselenid erhält man nach Uelsmann[1]) durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine schwach salzsaure Lösung von Arsentrioxyd. Es bildet einen dunkelbraunen, schimmernden, sich rasch absetzenden Niederschlag. Beim Trocknen wird es rotbraun.

Eigenschaften: Rotbraune Substanz, die bei 260° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt, welche amorph erstarrt.

Antimon, Sb.

Stibium.

I. Darstellung von arsenfreiem Antimon.

Aus dem gewöhnlichsten Antimonerz, dem Grauspiessglanz, erhält man reines (namentlich arsenfreies) Antimon nach folgendem Verfahren von Artus[2]): Man mischt 1 Teil möglichst fein gepulverten Grauspiessglanz mit 2 Teilen Chlornatrium, übergiesst das Gemenge mit einem Gemisch von 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser, digeriert 6—8 Stunden lang und erhitzt dann etwa 1 Stunde lang zum Sieden, wodurch beinahe alles Antimon gelöst wird. Dann wird die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt; oder man vermischt mit so viel heissem Wasser, als man zusetzen kann, ohne dass eine bleibende Ausscheidung sich bildet. Man lässt die Flüssigkeit nun einige Stunden ruhig stehen, filtriert dann und setzt so lange destilliertes Wasser zu, als sich der entstehende Niederschlag noch mehrt, d. h. bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird. Man filtriert dann ab, wäscht mit destilliertem Wasser wiederholt gründlich aus, presst dann die Substanz ab und trocknet sie in gelinder Wärme. 100 Teile des so erhaltenen reinen basischen Antimonchlorürs werden dann mit 80 Teilen Natriumkarbonat und 20 Teilen Kohlepulver 15—20 Minuten geglüht. Es bildet sich ein Regulus von reinem Antimon.

II. Darstellung von reinem Antimon.

Reines Antimon erhält man nach Groschuff[3]) durch Reduktion der Antimonsäure, die aus Chlorantimonsäure rein dargestellt wird. Zu diesem Zwecke trägt man 100 g möglichst reines Antimonpenta-

[1]) Ann. **116** (1860) 122.
[2]) J. prakt. Chem. **8** (1836) 128.
[3]) Z. anorg. Chem. **103** (1918) 164.

chlorid in kleinen Mengen unter guter Kühlung mit kaltem Wasser zur Milderung der heftigen Reaktion allmählich in 70 ccm konzentrierte Salzsäure ein. Um ein gleichmässiges, von Oxychloriden freies Produkt zu erhalten, bringt man nach Beendigung des Eintragens zunächst durch Erwärmen auf 45—50° auf dem Wasserbade alles in Lösung und kühlt auf Zimmertemperatur ab, wobei man zweckmässig die Kristallisation durch Impfen einleitet. Eine Impfprobe kann man sich durch Abkühlen einer kleinen Probe der Lösung in Eis herstellen. Während der Kristallisation schüttelt man zur Vermeidung der Krustenbildung öfter um: der abgeschiedene Kristallbrei wird ohne Filter auf einem Büchnerschen Trichter oder einem Glastrichter mit Porzellansiebplatte abfiltriert und mit eiskalter konzentrierter Salzsäure einige Male ausgewaschen. Aus dem Filtrate gewinnt man eine zweite Fraktion durch Abkühlen in einer Kältemischung unter Einleiten von Salzsäuregas bis zur Sättigung. Das Filtrat der zweiten Fraktion konzentriert man auf dem Wasserbade auf etwa $^1/_4$ des Volumens und gewinnt in der gleichen Weise eine weitere Kristallfraktion. Die einzelnen Fraktionen kristallisiert man so lange aus konzentrierter Salzsäure um, bis man weder in den Kristallen noch im Filtrate irgendeine Verunreinigung nachweisen kann. (Geht man vom Antimontrichlorid aus, so löst man die dem Pentachlorid äquivalente Menge in konzentrierter Salzsäure (100 g in 92 ccm), leitet Chlor bis zur Sättigung in die Lösung ein und verfährt wie vorher.)

Zur Gewinnung von reinem Antimon löst man nun reine Chlorantimonsäure in wenig kaltem Wasser, fällt den grössten Teil des Antimons als Antimonsäure durch Zusatz weiterer Mengen Wasser (etwa 100 ccm auf 100 g Chlorantimonsäure), vervollständigt die Fällung, indem man die Säure teilweise mit Ammoniak abstumpft, bis weitere Ammoniakzusätze keinen Niederschlag mehr erzeugen und erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich leicht absetzt. Die abgeschiedene Antimonsäure mischt man einigemal durch Dekantieren mit Wasser, saugt auf einer Nutsche mit Papierfilter ab, trocknet sie gut durch Erhitzen in einer flachen Schale auf dem Wasserbade und reduziert nach Brunk mit Zyankalium[1]).

Man mischt zu diesem Zwecke gleiche Mengen Antimonsäure und Zyankalium in Pulverform und erhitzt in einem Porzellantiegel zum Schmelzen; zuletzt steigert man die Hitze soweit, bis alles Antimon zu einem Regulus zusammengeflossen ist. Nach dem Erkalten wird derselbe mit Wasser gereinigt und zur Entfernung von etwa vorhandenen Zyankaliumeinschlüssen und Schlackenteilchen umgeschmolzen.

---

[1]) Z. anal. Chem. **34** (1895) 171.

III. Darstellung besonderer Modifikationen.

1. Explosives Antimon.

Bei der Elektrolyse von Antimontrichloridlösungen bildet sich unter bestimmten Bedingungen an der Kathode das sog. „explosive Antimon“. Nach einer Vorschrift von Heumann[1]) gestaltet sich die Darstellung dieser eigentümlichen Modifikation folgendermassen: Man füllt ein Becherglas mit käuflicher Antimontrichloridlösung (spez. Gew. 1,35) und bringt in dasselbe als Anode ein grösseres Stück gegossenen Antimons. Als Kathoden dienen einige recht dünne Platindrähte, welche an dem zum positiven Pol der Stromquelle führenden Kupferdraht in Abständen von mehr als 1 cm in die Flüssigkeit gehängt sind. Als Stromquelle dient mit bestem Erfolg ein Bunsenelement mittlerer Grösse, welches 1—2 Tage vor Ausführung der Elektrolyse mit konzentrierter Salpetersäure und angesäuertem Wasser beschickt worden ist. Bis zum Gebrauch ist die Wirkung der Elemente so schwach geworden, dass man den Strom direkt in das Zersetzungsgefäss einführen kann. Der vom Zinkpol kommende Kupferdraht wird quer über das Becherglas gelegt, in welchem sich die Antimonlösung befindet; an ihm werden die bereits genannten dünnen Platindrähte als Kathoden aufgehängt. Nach einem halben Tag sind die Drähte mit dickem, kompaktem Metallüberzug bedeckt.

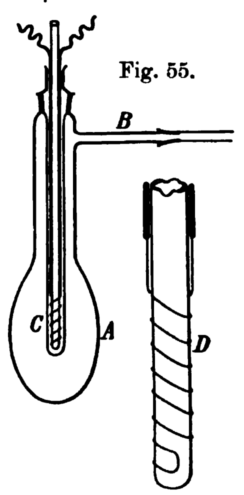


Fig. 55.

Aus d. Ber. d. d. chem. Ges., 38 (1905).

2. Schwarzes Antimon.

1. Nach einer von Stock und Siebert[2]) ausgearbeiteten Methode läßst sich schwarzes Antimon durch schnelle Abkühlung der Dämpfe des gewöhnlichen Antimons in folgender Weise darstellen: Man bedient sich des in der Figur 55 wiedergegebenen Apparates. Im Innern des äusseren Gefässes A, das durch Rohr B mit einer Quecksilberluftpumpe versehen ist, befindet sich, durch einen Schliff gehalten, Rohr C. Sein unteres Ende kann durch eine innen angebrachte Heizvorrichtung (ihr unteres Stück ist in D in natürlicher Grösse wiedergegeben) erwärmt werden. Diese Heizvorrichtung besteht aus einem Porzellanrohr, auf welches ein 0,25 mm starker Platindraht in der aus der Figur ersichtlichen Weise bifilar gewickelt ist. Durch Asbestpapier wird der Draht in seiner Lage festgehalten. Seine Enden sind an zwei Stücke stärkeren Silberdraht angelötet, der mit den Polen einer Akkumulatorenbatterie

[1]) Anleitung zum Experimentieren, 3. Aufl. S. 498.

[2]) Ber. 38 (1905) 3837.

in Verbindung steht. Durch Aenderung der Stromstärke kann die Platinspirale und damit das untere Ende von C auf beliebige Temperaturen gebracht werden, die mittels eines in das Porzellanrohr gesteckten Thermometers oder Thermoelementes bestimmt werden. Man erzeugt nun zunächst auf C einen Belag von gewöhnlichem Antimon, indem man A evakuiert und mit reinem Antimonwasserstoff füllt. Sobald jetzt C auf 160—170° erwärmt wird, scheidet sich graues Antimon festhaftend ab. Nun wird der entstandene Wasserstoff mit der Quecksilberluftpumpe entfernt, A mit flüssiger Luft von aussen gekühlt und C allmählich auf höhere Temperatur gebracht. Die Sublimation von C nach A in dem absoluten Vakuum beginnt mit 300°. Unter diesen Verhältnissen erfolgt die Abscheidung auf A in Form eines Spiegels von schwarzem Antimon. Wird die Temperatur von C nicht möglichst niedrig, so entsteht nur ein graues Sublimat von gewöhnlichem Antimon. Die Darstellung von etwas erheblichen Mengen schwarzen Antimons dauert daher lange.

2. Nach Stock und Guttmann[1]) lässt sich schwarzes Antimon auch durch Oxydation von Antimonwasserstoff unter Einhaltung besonderer Bedingungen erhalten. Man leitet in flüssigen Antimonwasserstoff bei etwa —40° Sauerstoff in möglichst kleinen Blasen ein. Auch bei diesem Verfahren erhält man nur kleine Mengen schwarzen Antimons. So liefert 1 ccm flüssiger Antimonwasserstoff in dreiviertel Stunden etwa 0,15 g. Nach dem Verdampfen des Antimonwasserstoffes wird das feine, sammetschwarze Pulver durch Behandeln mit Salzsäure von Oxyd befreit, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Lässt man bei der Darstellung den Sauerstoff zu lange einwirken, so färbt sich das gebildete Antimon oberflächlich durch Bildung einer Oxydschicht grau. Durch Waschen mit Salzsäure lässt sich das Oxyd entfernen; beim Trocknen erfolgt aber leicht wieder eine geringfügige Oxydation.

3. Kolloides Antimon.

Nach The Svedberg[2]) lässt sich kolloides Antimon durch elektrische Zerstäubung von gewöhnlichem Antimon erhalten. An der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite wird ein Glaskondensator von 225 qcm belegter Oberfläche parallel geschaltet; die Sekundärpole werden zu Elektroden aus Antimon geführt, welche in eine mit Aether gefüllte Porzellanschale tauchen. Bei Schliessung des Stromes beginnt ein heftiges Funkenspiel und es entsteht ein schwarzes Sol. Da Antimon in kathodischer Hinsicht sehr weich ist, bildet sich gleichzeitig oft in grösserer Menge eine grobe Suspension.

---

[1]) Ber. **37** (1904) 898; **38** (1905) 3838.

[2]) Ber. **38** (1905) 3618.

Eigenschaften: Das gewöhnliche rhomboedrische Antimon ist ein zinnweisses, lebhaft glänzendes Metall von kristallinischer, blätteriger oder körniger Struktur. Es ist nicht sehr hart (Härte 3), spröde und leicht zu pulvern. Es besitzt das spez. Gew. 6,71.

Schwarzes Antimon bildet ein amorphes, rein schwarzes Pulver von wesentlich geringerem spez. Gew. (D. = 5,3). Es ist chemisch aktiver als die metallische Form, oxydiert sich bereits bei niedriger Temperatur an der Luft und ist sogar zuweilen pyrophorisch.

Das explosive Antimon verwandelt sich beim Ritzen mit einem harten Gegenstande, bei der Berührung mit einem glühenden Draht, beim Ueberspringen eines elektrischen Funkens, explosionsartig unter Entwicklung von Wärme und Licht und Ausstossen von weissen Dämpfen (eingeschlossenes Antimontrichlorid), manchmal unter Herumschleudern kleiner Stücke (Schutzbrille!) in gewöhnliches Antimon.

Prüfung[1]). Das käufliche Antimon enthält nicht selten Arsen, Blei, Kupfer, Eisen. Die gute Beschaffenheit des Materials ergibt sich nach E. Schmidt zum Teil aus dem blätterig-kristallinischen Gefüge und aus der leichten Schmelzbarkeit zu einem glänzenden Metallkorn. Der Regulus muss sich ohne Entwicklung von Knoblauchgeruch (Arsen) und ohne Bildung eines gelben Beschlages (Blei) vor der Lötrohrflamme vollkommen verflüchtigen. Die Feststellung vorhandener Schwermetalle geschieht durch Lösen des fein gepulverten Antimons in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und Anwendung der gewöhnlichen analytischen Methoden. Ein Gehalt an Schwefelantimon macht sich beim Erwärmen des gepulverten Metalles mit konzentrierter Salzsäure durch Auftreten des Geruches von Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Antimonwasserstoff, SbH_3.

Stibin.

Zur Darstellung von Antimonwasserstoff eignet sich am besten die Methode von Stock und Doht[2]) bzw. Stock und Guttmann[3]), nach welcher die Verbindung durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Magnesium-Antimonlegierung erhalten wird. Die Darstellung dieser Antimon-Magnesiumlegierung (Fig. 56) geschieht folgendermassen:

20 g fein gepulvertes, reines Antimon werden mit 40 g Magnesiumpulver innig gemengt, in eine aus Eisenblech gebogene, 70 cm lange Rinne gebracht und in einem Eisenrohr von 25 mm innerem Durchmesser unter Anwendung eines Verbrennungsofens unter ständigem Durchleiten von

[1]) Handbuch von Gmelin-Kraut, 7. Auflage III, 2, S. 651.
[2]) Ber. 35 (1902) 2273.
[3]) Ber. 37 (1904) 885.

Wasserstoff möglichst rasch auf Rotglut erhitzt. Zur Trennung des allein brauchbaren pulverigen Anteiles von den geschmolzenen Stücken wird das im Wasserstrome erkaltete Reaktionsprodukt durch ein Sieb von $^1/_2$ mm Maschenweite getrieben. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es wichtig, dass die Legierung in die Säure (nicht umgekehrt!) eingetragen wird, da sonst, vermutlich infolge örtlicher Ueberhitzung, eine vorzeitige teilweise Zersetzung des Antimonwasserstoffes erfolgt.

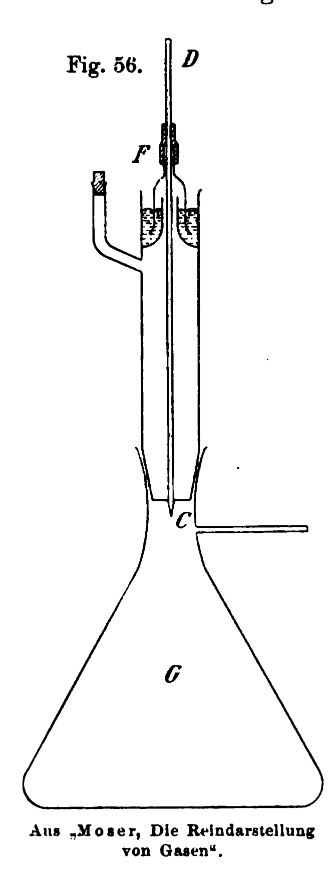


Fig. 56.
Aus „Moser, Die Reindarstellung von Gasen".

Zur Gewinnung kleinerer Mengen des Gases genügt es, die Legierung aus einem mit weitem Gummischlauch und mit Klemmschraube versehenen, einseitig geschlossenen Glasrohr in die zuvor ausgekochte und dann auf 0° gekühlte Salzsäure (spez. Gew. 1,06) allmählich einzutragen; zur Darstellung grösserer Mengen von Antimonwasserstoff benützt man einen von obigen Autoren konstruierten einfachen Einwurfapparat (Fig. 55), bei welchem das Eintragen der Legierung in die luftfreie Säure mechanisch besorgt wird.

Die Legierung wird durch den Einwurfaufsatz mit dem seitlichen Stutzen A in das Rohr B eingebracht, dessen Boden mit einem 4 mm weiten Loch versehen ist, durch welches das Pulver in den Kolben G fällt. Diese Oeffnung wird durch einen 4,5 mm starken Hartgummistab D (derartige Hartgummistäbe sind als Stricknadeln zu kaufen), der unten einige Schraubengänge hat, verschlossen; an seinem oberen Ende trägt er eine Riemenscheibe, welche durch eine Wasserturbine oder dergleichen in langsame Umdrehung versetzt werden kann. Als gasdichter Abschluss des oben offenen Aufsatzes dient eine mittels Gummischlauch an dem Stabe befestigte Glasglocke F, die in Quecksilber taucht. Wird der Stab D in Umdrehung versetzt, so lässt die Schraube C die Legierung in gleichmässigem und je nach der Schnelligkeit der Drehung leicht regulierbarem Strome in die Säure in G fallen. Es entsteht ein regelmässiger Gasstrom (mit 14 Volumprozent Antimonwasserstoff), so dass man den Apparat ohne Aufsicht stundenlang gehen lassen kann; das Gas passiert zwei kleine Waschflaschen mit Wasser und einige enge Chlorkalzium- und Phosphorpentoxydröhren; letztere werden am besten so hergestellt, dass man das Rohr mit Glaskugeln füllt und Phosphorpentoxyd darauf

schüttet, wodurch die trocknende Oberfläche sehr vergrössert und das Zusammenbacken des Pentoxydes verhindert wird. Der Antimonwasserstoff wird nun mit flüssiger Luft in einem U-Rohre kondensiert und schliesslich in ein anderes, auf — 65° abgekühltes U-Rohr fraktioniert, wobei die ersten Anteile, die noch etwas Kohlendioxyd enthalten, verworfen werden (Sdp. — 18°). Bei der Verflüssigung des Gases ist Vorsicht zu empfehlen, da ohne erkennbare Ursache manchmal Explosion erfolgt; wegen der Zersetzlichkeit des Antimonwasserstoffes durch Fett (Schwarzfärbung) dürfen Schliffe nur mit Phosphorpentoxyd geschmiert werden.

Eigenschaften: Farbloses, sehr charakteristisch riechendes Gas, das sich zu einer bei — 91,5° schmelzenden Kristallmasse verdichten lässt; in festem Zustande in einem Röhrchen in flüssiger Luft aufbewahrt hält sich Antimonwasserstoff unbegrenzt lange ohne Veränderung. Der verflüssigte Antimonwasserstoff siedet bei — 18°. Das Gas zersetzt sich langsam schon bei Temperaturen, welche wenig über seinem Siedepunkte liegen, rasch oberhalb 150°. Explosiver Zerfall tritt ein bei lokaler Ueberhitzung, z. B. beim Zuschmelzen von Kapillaren, durch welche in ein Gefäss Antimonwasserstoff eingeführt wurde. In einem feuchten Glasrohr zersetzt sich das Gas schon innerhalb 24 Stunden fast vollständig. Licht ist ohne Einfluss auf die langsame Selbstzersetzung.

1 Vol. Wasser löst bei Zimmertemperatur 5 Vol. Antimonwasserstoffgas; in 1 Vol. Alkohol lösen sich 15 Vol.; auch Aether, Benzol und Petroläther lösen das Gas reichlich, doch findet in den organischen Lösungsmitteln schneller Zersetzung statt als in Wasser.

Antimonwasserstoff ist ein sehr starkes Gift, welches schon in geringen Mengen tödlich wirkt.

Antimontrioxyd, Sb_2O_3.

Antimonsesquioxyd, Antimonigsäureanhydrid, Stibium oxydatum, Flores antimonii, Weißspiessglanz.

1. Sehr rein erhält man Antimontrioxyd durch Fällen einer kochenden Lösung von Brechweinstein (1 Teil) in Wasser (10 Teile) mittels Ammoniak; man kocht noch einige Zeit, dekantiert, filtriert und wäscht aus.

2. Man digeriert Antimonoxychlorid mit verdünnter Sodalösung und wäscht sorgfältig aus. Oder man kocht nach Güntz[1]) Antimonoxychlorid längere Zeit mit verdünntem Ammoniak, dekantiert und wiederholt das Kochen so oft als noch Chlor aufgenommen wird. Darauf wäscht man mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der alka-

[1]) Frémy, Encyclop. Chim. 22 (1884) 330.

lischen Reaktion. Das nach letzterer Methode erhaltene Produkt ist sicher alkalifrei.

Eigenschaften: Antimontrioxyd ist gewöhnlich rhombisch kristallisiert; durch Sublimation in nicht oxydierenden Gasen bei Dunkelrotglut lässt es sich regulär kristallisiert erhalten. Wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss. Schmilzt in schwacher Glühhitze zu einer gelblichen oder grauen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen, asbestartigen, seidenglänzenden Masse erstarrt. Verflüchtigt sich (unter Luftabschluss) bei höherer Temperatur ziemlich leicht, ohne die Zusammensetzung zu ändern. Sehr wenig löslich in Wasser.

Prüfung.

Die gute Beschaffenheit des Antimonoxydes ergibt sich nach E. Schmidt[1]) aus der rein weissen Farbe und der leichten Löslichkeit in Salzsäure oder in Weinsäure. Prüfung auf einzelne Verunreinigungen:

Chlornatrium. Nach dem Schütteln mit Wasser darf das Filtrat mit Silberlösung keine Trübung geben und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Algarotpulver. Man digeriert mit chloridfreier Natriumkarbonatlösung; das Filtrat darf nach dem Ansäuern mittels Salpetersäure mit Silbernitrat keine Chlorreaktion geben; nach dem Ansäuern mittels Salzsäure mit Bariumchlorid keine Bariumsulfatfällung; mit Schwefelsäure und Ferrosulfat keine Salpetersäurereaktion.

Schwermetalle. Die Lösung von Antimontrioxyd in Natronlauge darf nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben.

Arsen. Die Salzsäurelösung der Verbindung darf nach Zusatz von Bettendorffschem Reagens (stark salzsaure Zinnchlorürlösung) im Laufe einer Stunde keine Färbung annehmen.

Antimonsäuren. Die salzsaure Lösung darf nach Zusatz von Weinsäurelösung aus reiner Jodkaliumlösung kein Jod ausscheiden.

Antimontetroxyd, Sb_2O_4.

Antimonylantimonat.

Man glüht Antimonsäure in einem Platintiegel mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner bis zur Gewichtskonstanz. Zu heftiges Glühen führt zu teilweiser Bildung von Antimontrioxyd; zur Vermeidung der Bildung derselben Verbindung muss man auch die Substanz vor der Einwirkung der Flammengase schützen. Aus Antimontrioxyd lässt sich Antimon-

[1]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. 1907, I, 426.

tetroxyd darstellen durch Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen des Rückstandes wie oben.

Eigenschaften: Weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Färbt sich beim Erhitzen vorübergehend gelb, ohne zu schmelzen. Ist bei 75° noch beständig; zerfällt aber bei noch höherer Temperatur in Antimontrioxyd und Sauerstoff.

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5.

Antimonsäureanhydrid.

1. Man fällt eine Lösung von Kaliumantimonat mit Salpetersäure, wäscht den Niederschlag sorgfältig aus und trocknet ihn bei 275° bis zur Gewichtskonstanz.

2. Man giesst Antimonpentachlorid in die 20—25fache Menge kalten Wassers, lässt einige Stunden stehen, filtriert ab, wäscht (nicht zu lange) mit kaltem Wasser aus und trocknet bei 275° bis zur Gewichtskonstanz.

Eigenschaften: Feines blassgelbes Pulver, das unschmelzbar, in Wasser und in Weinsäure wenig löslich, in Alkohol unlöslich ist. Verliert beim Glühen Sauerstoff unter Bildung des Tetroxydes.

Antimonsäuren.

Ueber Salze der Antimonsäuren siehe unter Kalium- und Natriumverbindungen.

Antimontrifluorid, SbF_3.

Antimonfluorür.

Man verfährt nach Güntz[1]) folgendermassen: Man löst reines Antimontrioxyd in überschüssiger, wässeriger Flußsäure und dampft die Lösung langsam auf dem Wasserbade soweit ein, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Kristallhaut gebildet hat. Dann kühlt man ab. Es bilden sich lange Kristallnadeln, welche von der Mutterlauge getrennt und rasch zwischen Filtrierpapier abgepresst werden. Man muss die Verbindung in Guttaperchaflaschen aufbewahren, da sie etwas flüchtig ist und Glas rasch angreift.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind; die Lösung kann ohne Zersetzung verdunstet werden. Antimontrifluorid raucht nicht an der Luft.

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **3** (1884) 47.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

Antimonchlorür, Antimonbutter, Butyrum antimonii.

1. Sehr reines Antimontrichlorid lässt sich nach einer Methode von Hensgen[1]) durch Einwirkung von Chlorgas auf Antimon erhalten. In einen Destillationskolben K (s. Fig. 57) mit sehr langem Hals taucht das auf eine innere Weite von 8 mm ausgezogene Ende einer Röhre R aus leicht schmelzbarem Glase, die einen inneren Durchmesser von ungefähr 15 mm und eine Dicke von 1,5 bis 2 mm hat. Diese Röhre ist von r bis r′ zweckmässig 60—70 cm lang zu wählen. Man füllt die Röhre von r bis r′ locker mit ziemlich groben Stücken Antimon und setzt bei r′ einen nicht vollkommen abschliessenden Stopfen auf. Der Apparat wird so aufgestellt, dass die Röhre r r′ gegen den Kolben etwas geneigt ist. Die Röhre legt man auf eine Asbestunterlage oder auf eine Tonrinne, wie sie in Verbrennungsöfen benutzt wird.

Man lässt nun durch den Ansatz a einen trockenen Chlorstrom eintreten. Zuerst entweichen Chlordämpfe, die von der den Apparat füllenden Luft mitgerissen werden, bei r′. Später wird alles Chlor absorbiert, wenn der Chlorstrom nicht zu lebhaft ist, und das gebildete Antimontrichlorid fliesst in den Kolben ab. Man hat nicht zu befürchten, dass die Röhre an der ausgezogenen Stelle sich verstopft, da sich hier das Trichlorid unter Chloraufnahme in Pentachlorid verwandelt.

Fig. 57.

Aus Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 9 (1890) 301.

Wenn man einen ausreichenden Chlorstrom unterhält, funktioniert der Apparat von selbst und man hat nur nötig, von Zeit zu Zeit neue Stücke Antimon bei r′ einzuschieben. Nach Beendigung der Operation erhitzt man den Inhalt des Kolbens mit einem Stück Antimon und schliesslich, um den letzten Rest von Antimonpentachlorid zu ersetzen, noch mit gepulvertem Antimon. Dann wird der Inhalt des Kolbens abdestilliert, wobei das Antimontrichlorid bei ungefähr 220° übergeht. Ein besonders schönes Produkt erhält man, wenn man das durch fraktionierte Destillation gereinigte Antimontrichlorid noch einer Sublimation unterwirft.

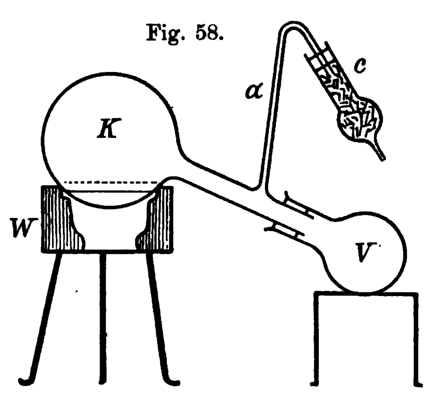
In einen Destillationskolben K (s. Fig. 58) von $1^1/_2$ bis 2 Liter Rauminhalt bringt man rektifiziertes Antimontrichlorid, versieht ihn, wie aus der Abbildung ersichtlich, mit einer Vorlage V und einem Chlorkalziumrohr C, und stellt den Apparat so auf ein Wasserbad W, dass der Kolben an der Stelle, wo das geschmolzene Antimonchlorür sich befindet,

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 9 (1890) 301.

ganz von Wasserdämpfen umgeben ist. Gleichzeitig wird die gegenüberliegende Kolbenwand abgekühlt, indem man ein Stück Filtrierpapier darüber legt und auf dieses beständig kaltes Wasser tropfen lässt. Unter diesen Umständen verdampft Antimontrichlorid und setzt sich oben an der gekühlten Gefässwand in Gestalt langer, lanzettförmiger Kristalle wieder an. Sobald sich eine ziemlich grosse Menge von Kristallen gebildet hat, lässt man den Kolben, ohne ihn zu berühren, langsam erkalten. Das geschmolzene Trichlorid erstarrt und man schüttelt nun durch schwaches Klopfen die sublimierten Kristalle in die Vorlage. Darauf wiederholt man die Operation. Im Laufe eines Tages lassen sich auf diese Weise leicht 200 g sublimiertes Antimontrichlorid erhalten.

2. 100 g gepulverter Grauspiessglanz werden in einem gut ziehenden Abzug mit 500 ccm konzentrierter Salzsäure erwärmt. Wenn das Antimonsulfid sich gelöst hat, filtriert man die Flüssigkeit durch Glaswolle und dampft auf dem Wasserbade ein. Entstehen nach dem Erkalten in der Flüssigkeit weisse Kristalle (Bleichlorid), so muss neuerdings filtriert werden, weil das Bleichlorid bei der nachher auszuführenden Destillation ein heftiges Stossen des Kolbeninhaltes veranlassen würde.

Fig. 58.



Aus Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 9 (1890) 304.

Um aus der durch Eisenchlorid gelb gefärbten konzentrierten Lösung reines Antimontrichlorid zu erhalten, unterwirft man die Substanz nun einer fraktionierten Destillation. Es geht aus dem Fraktionierkolben zunächst Salzsäure über; dann steigt das Thermometer auf 215^{0} und es destilliert ein zunächst durch Eisenchlorid gelb gefärbtes, später farbloses Antimontrichlorid über. Das letztere wird gesondert aufgefangen.

Eigenschaften: Nach 1. trockene, schöne Kristalle, nach 2. weiche, durchscheinende, kristallinische Masse. Schmilzt bei 72—73^{0} und siedet bei 223^{0}. Lässt sich aus trockenem Schwefelkohlenstoff umkristallisieren. Raucht schwach an der Luft und zieht begierig Wasser an. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Algarotpulver. Ist in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt löslich; in der Wärme reagiert es mit Alkohol unter Bildung von basischem Chlorid. Antimontrichlorid wirkt stark ätzend.

Algarotpulver.

Antimonoxychlorid, Antimonylchlorid (basisches Antimonchlorür von wechselnder Zusammensetzung).

I. Verbindung SbOCl.

Man mengt nach Sabanejew[1]) 10 Teile festes Antimontrichlorid mit 7 Teilen Wasser. Nach einigen Tagen ist der Niederschlag völlig auskristallisiert. Man filtriert ihn, presst ab und wäscht mit Aether. Man erhält so bis 1,5 mm breite rhomboedrische Kristalle. Die Ausbeute ist nicht bedeutend, da das meiste Antimon in Lösung bleibt.

II. Verbindung $Sb_2O_3 \cdot 2SbOCl$.

Das basische Antimonchlorid der Zusammensetzung $Sb_2O_3 \cdot 2SbOCl$ erhält man nach Sabanejew[1]) stets, wenn man Antimontrichlorid mit soviel Wasser behandelt, dass auf 1 Teil des Chlorides 5—50 Teile Wasser treffen. Durch Anwendung von mehr Wasser oder durch längeres Auswaschen entsteht ein Produkt von noch geringerem Chloridgehalt.

Eigenschaften: Die Verbindung SbOCl bildet farblose Kriställchen, welche unter Abgabe von Salzsäure mit Wasser in ein basischeres Produkt übergehen. Die Verbindung $Sb_2O_3 \cdot 2SbOCl$ bildet ein weisses Pulver oder prismatische bzw. tafelförmige Kriställchen; durch wiederholte Behandlung mit heissem Wasser oder mit verdünnter Sodalösung verliert sie alles Chlor und geht in Antimontrioxyd über.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$.

Antimonchlorid.

Man schmilzt in einem Kölbchen, welches mit Gaszuleitungs- und Ableitungsrohr versehen ist, Antimontrichlorid und leitet einen trockenen Chlorstrom durch die Flüssigkeit, bis kein Chlor mehr absorbiert wird. Das überschüssige Chlor wird entfernt, indem man einen mittels Phosphorpentoxyd vollkommen getrockneten Luftstrom hindurchsaugt und zuletzt die Flüssigkeit im Vakuum destilliert.

Eigenschaften: Farblose oder schwach gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Siedet unzersetzt unter einem Druck von 14 mm bei 68°. Spez. Gew. 2,346 bei 20°, Sdp. 140°, Schmp. —6°. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck lässt sich Antimonpentachlorid nicht unzersetzt destillieren, da es oberhalb 140° in Antimontrichlorid und Chlor zerfällt. Bildet beim Vermischen mit molekularen Mengen Wasser die kristallinischen Hydrate $SbCl_5 \cdot H_2O$ und $SbCl_5 \cdot 4H_2O$; zerfällt mit mehr Wasser unter Bildung von hydratischem Antimonpentoxyd.

[1]) Zeitschr. f. Chemie **14** (1871) 206.

Metachlorantimonsäure, $HSbCl_6 \cdot 4^1/_2 H_2O$.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man nach R. F. Weinland und H. Schmid[1]) folgendermassen: Man löst Antimonoxyd in etwa der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure und leitet Chlor in diese Lösung bis zur vollständigen Sättigung ein. Beim Einleiten färbt sich die Flüssigkeit zunächst dunkler, dann bei weiterem Einleiten grünlichgelb. Die Lösung wird auf dem Wasserbade etwas konzentriert, Chlorwasserstoff eingeleitet und zur Kristallisation über Schwefelsäure in die Kälte gestellt (Temperatur mindestens 0°). Es erleichtert die Kristallisation, wenn man die Lösung mit einem Kristall der Säure impft. Die Säure ist nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen über Schwefelsäure direkt rein.

Eigenschaften: Die Säure bildet Prismen von der grünlichen Farbe des Chlors, ist sehr hygroskopisch und verwittert über Schwefelsäure. Sie ist in Wasser unter Abkühlung, ferner in Alkohol, Azeton und Eisessig leicht löslich. Die Lösungen in Alkohol und Azeton reagieren neutral. Die wässerige Lösung der Säure scheidet beim Stehen, schneller beim Kochen, Antimonsäure ab. Die Lösung in 10proz. Salzsäure bleibt beim Stehen und beim Kochen klar. Die Lösungen in Alkohol, Azeton und Eisessig bleiben sowohl beim Stehen als auch beim Kochen völlig klar.

Antimontribromid, $SbBr_3$.

Antimon und Brom vereinigen sich lebhaft unter Feuererscheinung. Zur Darstellung von Antimontribromid fügt man in kleinen Portionen gepulvertes Antimon zu Brom, das sich in einer gekühlten tubulierten Retorte befindet. Wenn man einen Ueberschuss von Antimon zugesetzt hat, destilliert man das gebildete Antimontribromid ab. Zur Reinigung des Produktes kann man dasselbe in einem Kohlensäurestrom noch einmal über Antimonpulver destillieren, oder aus Schwefelkohlenstoff umkristallisieren.

Eigenschaften: Weisse Kristallmasse, die bei 93° schmilzt, bei 275° siedet. Löslich in Schwefelkohlenstoff. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird von Wasser augenblicklich zersetzt unter Bildung von Oxybromid.

Antimontrijodid, SbJ_3.

Man erwärmt nach Nicklès[2]) eine konzentrierte Lösung von Jod in trockenem Schwefelkohlenstoff mit fein gepulvertem Antimon bis zum Verschwinden der Jodfarbe, filtriert und lässt die grünlichgelbe Flüssig-

[1]) Z. anorg. Chem. **44** (1905) 37.
[2]) J. Pharm. (3) **41** (1862) 147.

keit im Vakuumexsikkator verdunsten, wobei das Jodid in roten Blättern auskristallisiert. Zur Reinigung kann man das Produkt noch bei 180 bis 200° in einer Kohlensäureatmosphäre sublimieren.

Eigenschaften: Rote Kristalle, welche an der Luft infolge der Bildung von Oxyjodid bald einen Stich ins Gelbliche bekommen. Schmilzt bei 167° zu einer dunkel granatroten Flüssigkeit. Verflüchtigt sich vollständig zwischen 180 und 200° im Kohlensäurestrom; siedet zwischen 414 und 427° (unter Luftausschluss) und bildet einen orangeroten Dampf. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung eines unlöslichen Oxyjodids.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3.

Antimonsulfür; als Mineral Grauspiessglanz, Spiessglas, Stibium sulfuratum nigrum.

I. Amorphe Modifikation.

1. Man leitet in eine mit Weinsäure versetzte, nicht zu stark salzsaure Lösung von Antimontrioxyd Schwefelwasserstoff ein und erwärmt während des Einleitens die Flüssigkeit gelinde. Man erhält so eine orangerote Fällung, welche nach dem gründlichen Auswaschen mit warmem Wasser frei ist von Sulfochlorid. Durch das Erwärmen während des Einleitens erreicht man, dass die Fällung körnig und leicht filtrierbar wird.

2. Eine besonders intensiv rote Form des gefällten Antimontrisulfides, den sog. „Antimonzinnober", stellt man dar, indem man nach Strohl[1]) 5 Teile festes Antimontrichlorid in 25 Teilen Wasser löst, eine Lösung von 6 Teilen kristallisiertem Natriumthiosulfat in 25 Teilen Wasser hinzufügt und gerade bis zum Sieden erhitzt.

II. Kristallinische Modifikation.

Gefälltes und getrocknetes Antimontrisulfid wird nach Cooke[2]) im Strom eines indifferenten Gases (Stickstoff, Kohlensäure) auf 210 bis 220° erhitzt. Die mit Dunkelfärbung verknüpfte Umwandlung beginnt an einer Stelle und pflanzt sich dann nach allen Richtungen fort.

III. Kolloides Antimontrisulfid.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark verdünnte Lösungen von Antimontrioxyd in wenig Weinsäure erhält man kolloide Lösungen von Antimontrisulfid, die je nach der Konzentration der Antimontrioxydlösung verschiedene Farben besitzen. Um solche Lösungen herzustellen, verfährt man nach H. Schulze[3]) folgendermassen: Man löst 4,3 g frisch gefälltes Antimontrioxyd in einer Lösung von 12,9 g

[1]) J. Pharm. Chim. (3) **16** (1849) 11.
[2]) Proc. Am. Acad. **13** (1877) 27.
[3]) J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 320.

Weinsäure und füllt mit ausgekochtem destillierten Wasser zum Liter auf. Der Gehalt dieser Lösung ist so bemessen, dass die daraus darzustellende kolloide Sulfidlösung die Konzentration 1 : 200 besitzt. Sättigt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht eine sehr tiefrote, beinahe blutrote Flüssigkeit, die im durchfallenden Licht vollkommen klar ist, im auffallenden aber undurchsichtig braunrot erscheint. Verändert man durch Verdünnen mit Wasser die Konzentration der Antimontrioxydlösung, so erhält man durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff kolloide Lösungen von anderer Farbe, nämlich

1 : 400 etwa himbeerrot,
1 : 600 satt gelbrot,
1 : 1000 gelbrot, auch im Reagenzglase noch gelb erscheinend,
1 : 10000 gelb, verdünntem Eisenchlorid ähnlich und noch schwach fluoreszierend; im Reagenzglase licht weingelb,
1 : 100000 sehr licht weingelb,
1 : 1000000 nur noch im Literkolben als gelb erkennbar.

Eigenschaften: Das gewöhnliche gefällte Antimontrisulfid stellt einen voluminösen orangeroten Niederschlag dar, der beim Trocknen zusammenschrumpft und dann ein rotbraunes, lockeres Pulver bildet. Der „Antimonzinnober" bildet ein feines, feurig dunkelrotes Pulver.

Das in der angegebenen Weise in den kristallinischen Zustand übergeführte Antimontrisulfid ist grau, metallähnlich und undeutlich kristallinisch.

Bei starker Glühhitze lässt sich bei Luftausschluss das Antimontrisulfid unzersetzt destillieren.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5.

Antimonsulfid, Goldschwefel, Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii.

Man löst[1]) 24 Teile Schlippesches Salz in 100 Teilen destilliertem Wasser, filtriert, wenn es nötig ist, verdünnt die Lösung mit 600 Teilen destilliertem Wasser und giesst sie in ein erkaltetes Gemisch aus 9 Teilen Schwefelsäure und 200 Teilen destilliertem Wasser. Die entstandene Fällung behandelt man nach E. Schmidt[2]) folgendermassen weiter: Man lässt den ausgeschiedenen Goldschwefel vor Luftzutritt möglichst geschützt absetzen und entfernt die überstehende Flüssigkeit durch Dekantieren möglichst vollständig. Der Niederschlag wird dann von neuem mit Wasser angerührt und solange durch Dekantation ausgewaschen, bis das Filtrat nur noch eine geringe Reaktion auf Schwefelsäure liefert. Schliess-

[1]) Kommentar z. deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II, 408.
[2]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 440.

lich koliert man und wäscht nochmal mit destilliertem Wasser. Der so erhaltene Goldschwefel wird dann vorsichtig gepresst, der Rückstand zerbröckelt, bei gelinder Wärme und Abschluss des Lichtes getrocknet und schliesslich gepulvert.

Eigenschaften: Satt orangerotes, geruch- und geschmackloses Pulver. Zerfällt beim Erhitzen unter Luftabschluss in schwarzes Antimontrisulfid und Schwefel. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Goldschwefel ist in trockenen Gefässen vor Licht geschützt aufzubewahren.

Antimonsulfat, $Sb_2(SO_4)_3$.

Man löst nach Metzl[1]) Antimontrioxyd in konzentrierter heisser Schwefelsäure. Beim Erkalten scheiden sich lange, seidenglänzende Nadeln aus, die im Gooch-Tiegel über Asbest abgesaugt werden. Durch wiederholtes Abpressen auf Biskuitscherben und schliessliches Waschen mit Xylol befreit man die Substanz von der anhaftenden Schwefelsäure. Das Waschen mit Xylol wird solange fortgesetzt, bis eine Probe der Waschflüssigkeit nach dem Eindampfen keine sauere Reaktion gegen Kongorotlösung mehr zeigt. Es geht bei dieser Behandlungsweise zwar die schöne Kristallform verloren, aber es resultiert ein sehr reines Sulfat, welches im Exsikkator über Schwefelsäure lange unverändert aufbewahrt werden kann.

Eigenschaften: Farblose prismatische Kristalle, an trockener Luft beständig, an feuchter Luft zerfliesslich. Wird von kaltem Wasser in basisches Sulfat verwandelt, von heissem Wasser vollständig zersetzt.

Antimonylsulfat, $(SbO)_2SO_4$.

Man behandelt neutrales Antimonsulfat nach Metzl[2]) mit der zehnfachen Menge kalten Wassers und lässt über Nacht stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei 100° getrocknet.

Eigenschaften: Weisses Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Weinsäurelösung.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **48** (1906) 143.
[2]) Z. anorg. Chem. **48** (1906) 148.

Wismut, Bi.

Bismutum.

I. Darstellung von reinem Wismut.

Das metallische Wismut des Handels enthält stets Arsen. Um es davon (und von etwa ausserdem enthaltenem Silber, Nickel, Eisen und Kupfer) zu reinigen, verfährt man nach Löwe[2]) auf folgende Weise:

Man löst eine abgewogene Menge des Metalles bei gelinder Wärme in reiner Salpetersäure unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses derselben. Bleibt hiebei ein weisser, unlöslicher Rückstand (Zinnoxyd, Antimonoxyd usw.), so filtriert man von diesem ab und wäscht ihn mit etwas salpetersaurem Wasser nach. Das in einem Kolben gesammelte Filtrat verdünnt man so weit mit kaltem destillierten Wasser, als dies ohne Auftreten einer Trübung geschehen kann; eine etwa entstandene Fällung bringt man durch einige Tropfen Salpetersäure wieder zum Verschwinden. Zu dieser klaren Lösung wird unter Kühlung Natronlauge zugegeben, bis alles Wismut als Hydroxyd ausgefällt ist und die Flüssigkeit alkalische Reaktion zeigt. Man versetzt nun noch mit einem dem verbrauchten Volumen gleichen bis anderthalbfachen Volumen Lauge und giesst darauf unter Umschwenken reines Glyzerin hinzu, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Bei Anwendung von Wismut des Handels bleibt hiebei ein grösserer oder kleinerer Rückstand; denn alle in der alkalischen Glyzerin-Wismutlösung unlöslichen Metalle, die häufig Begleiter des Wismuts sind. z. B. Nickel, Eisen werden von der Lösung nicht aufgenommen und lassen sich so vom Wismut trennen. Das arsensaure Wismut hingegen löst sich in einer alkalischen Glyzerinlösung fast mit derselben Leichtigkeit wie das Wismutoxydhydrat und geht darum mit in Lösung.

Der so erhaltenen Lösung setzt man nun einige Tropfen kohlensaures Natrium zu, schwenkt um und lässt den Kolben gut verschlossen 12 Stunden zur Klärung stehen. Dann filtriert man in einen zweiten Kolben, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, das einen Zusatz von Glyzerin und Natronlauge erhalten hat, und versetzt das alkalische Filtrat unter Kühlung mit einer Auflösung von reinem (kalkfreiem) Traubenzucker. die dem Gewichte nach etwa das 4—5fache an Zucker enthält, als Metall zur Auflösung kam. Nach dem Vermischen der Lösungen unter Umschwenken wird das Gefäss luftdicht verschlossen und an einem mässig warmen, dunklen Ort aufbewahrt. Bei Anwesenheit von Silber und Kupfer in der Lösung wird ersteres in einiger Zeit als Metall, letzteres hingegen als rotes Oxydul in der Kälte vollkommen ausgefällt,

[1]) Z. anal. Chem. **22** (1883) 498.

während das Wismut kalt sich kaum oder nur nach langem Stehen unvollständig ausscheidet.

Sind alle hier in der Kälte reduzierbaren Metalle aus der alkalischen Glyzerin-Wismutlösung während des Stehens der Lösung entfernt, was sich beim Kupfer durch Verschwinden der blauen Farbe der Lösung und deren Gelbfärbung zu erkennen gibt, so filtriert man in einen Kolben und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Glyzerin und Natronlauge enthaltendem Wasser ab.

Der Kolben mit dem honiggelben Filtrate wird auf dem Wasserbade einige Zeit in der Siedetemperatur erhalten, wobei die Flüssigkeit tiefbraun wird und alles vorhandene Wismut sich in Form eines grauen, sich leicht absetzenden Schlammes metallisch abscheidet. Fehlt es an Reduktionsmittel, so klärt sich die Flüssigkeit auch beim Stehen kaum, läuft trüb durch das Filter und macht einen weiteren Zuckerzusatz erforderlich. Bei oben angegebener Menge von Zucker tritt jedoch meist schnelle und vollständige Scheidung ein. (Man kann auch die Reduktion des Wismuts zu Metall bei Gegenwart von Zucker in einer Porzellanschale unter Umrühren auf freiem Feuer ausführen. Die nicht leicht reduzierbaren Metalle, z. B. Zink, bleiben unter diesen Umständen gelöst.)

Man giesst nun die nach der Reduktion über der Ausscheidung stehende braune, geklärte Flüssigkeit behutsam auf ein Filter ab, ohne den Satz in Bewegung zu bringen, rührt den grauen Metallschlamm öfter mit destilliertem Wasser auf, welches einen kleinen Zusatz von Natronlauge enthält, und wäscht mit reinem Wasser nach, solange das Waschwasser in dickerer Schicht noch deutlich gelblich erscheint; ist Entfärbung eingetreten, so übergiesst man das reduzierte Metall mit Wasser, das 1% reine Schwefelsäure enthält, schwenkt gut um, lässt darauf absetzen, giesst das Wasser durch das vorher schon benützte Filter ab, wäscht den Rückstand mit kaltem, dann mit heissem Wasser und sammelt ihn schliesslich auf dem Filter. Dann trocknet man das Filter mit dem Rückstand auf Fliesspapier oder Ton, schliesslich in einem warmen Luftstrom. Beim Liegen an feuchter Luft oxydiert sich das Metall wegen seiner feinen Verteilung, indem es sich mit einzelnen weissen Punkten bedeckt. Nach scharfem Austrocknen presst man das Metall fest in einen Porzellantiegel, überschichtet es mit einer Lage Kienruss und schmilzt bei verschlossenem Tiegel das Metall nieder. Um die Vereinigung des Wismuts zu einem Regulus zu erleichtern, wirft man während des Glühens einige Stückchen Kolophonium (oder Zyankalium) in den Tiegel und glüht, nachdem man den Deckel wieder aufgesetzt hat, einige Zeit weiter. Wird das Metall nicht aufbewahrt, sondern gleich weiter verarbeitet, so kann man das Niederschmelzen zum Regulus unterlassen.

II. Darstellung von spektroskopisch reinem Wismut.

Die Reindarstellung von Wismut ist, wie die Arbeiten von O. Hönigschmid und L. Birckenbach[1]) neuerdings gezeigt haben, dadurch besonders erschwert, dass spurenweise Verunreinigungen von Blei zähe festgehalten werden; daran leiden auch die Methoden von Löwe[2]) und Schneider[3]), die nur dann zu einem vollkommen (spektralanalytisch) reinen Metall führten, wenn nach ihrer Durchführung eine weitere Reinigung nach Mylius[4]) oder Classen[5]) nachfolgt. Das Verfahren ist jedoch so mühsam und kostspielig, dass es nur dann anzuraten ist, wenn es sich um äusserst geringe Spuren fremder Metalle handelt, zu deren Abscheidung aus irgend welchem Grunde geschritten werden muss. Man verfährt zweckmässig in folgender Weise:

Ausgangsprodukt kann metallisches Wismut oder basisches Wismutnitrat, Bismutum subnitricum des Handels sein; davon werden 250 g in der gerade nötigen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 bei gelinder Wärme gelöst; bleibt hiebei ein weisser, unlöslicher Rückstand (Zinnoxyd, Antimonoxyd), so filtriert man von diesem ab und wäscht mit ganz schwach salpetersaurem Wasser nach. Die Lösung wird in einem Glasstutzen von 3—4 Liter Inhalt gesammelt und soweit mit kaltem destillierten Wasser verdünnt, als ohne Auftreten einer Trübung geschehen kann. Während die Lösung durch ein Rührwerk in beständiger Bewegung gehalten wird, übersättigt man mit Ammoniakwasser, stellt mit destilliertem Wasser ein Gesamtvolumen von 2—$2^1/_2$ Liter her und rührt frisch bereitetes Schwefelammonium im Ueberschuss zu. Die Rührvorrichtung bleibt einige Stunden im Gange, dann wird vom Schwefelwismut abfiltriert und dieses — nach dem Auswaschen — mit verdünnter reiner, d. h. nach den üblichen Methoden frisch bereiteter Salzsäure behandelt, um jede Spur vorhandenen Eisens zu entfernen; das Rührwerk bleibt hiebei in ruhiger Bewegung und wird nach etwa 6 Stunden abgestellt; dann wird vom Rückstand abfiltriert. Der ausgewaschene Rückstand wird wieder in den Glasstutzen zurückgegeben und 24 Stunden lang mit reiner verdünnter Salzsäure unter Zuhilfenahme des Rührwerkes behandelt, wobei die Säure 6mal erneuert wird. Dann wird abfiltriert, mit Wasser dekantiert, bis dieses neutral reagiert, wieder abfiltriert und auf dem Wasserbade scharf getrocknet. Das getrocknete Schwefelwismut wird in reiner, nicht zu verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung solange

---

[1]) Z. Elektrochem. **26** (1920) 403.
[2]) Z. anal. Chem. **22** (1883) 498.
[3]) J. prakt. Chem. **50** (1894) 461.
[4]) Z. anorg. Chem. **96** (1916) 237.
[5]) Ber. **23** (1890) 938.

erhitzt, bis keine roten Dämpfe mehr auftreten, mit Wasser mässig verdünnt, der ausgeschiedene Schwefel durch Filtration beseitigt und schliesslich die Lösung zur Trockene verdampft.

Man verreibt dann den Rückstand in Wasser, bringt ihn in eine 2 Literflasche mit Glasstöpsel, versetzt mit überschüssiger reiner Natronlauge und schüttelt die Flasche im Schüttelapparat. Die Behandlung mit Natronlauge wird am Schüttelapparat fortgesetzt, bis das alkalische Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt; die vollständige Entfernung der aus der Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelwismut entstehenden Schwefelsäure ist deshalb notwendig, weil sonst stets basisches Wismutsulfat mitgefällt wird, wenn später das basische Nitrat abgeschieden werden soll.

Das so gewonnene, durch die Lauge von Blei befreite Wismutoxyd wird sorgfältig ausgewaschen, in der gerade nötigen Menge verdünnter heisser Salpetersäure gelöst, die Lösung in dem Glasstutzen ans Rührwerk gebracht, dieses in Tätigkeit gesetzt und destilliertes Wasser zugegeben, bis die Subnitratbildung vollendet ist. Vom Niederschlag wird abfiltriert, dieser wieder in der gerade nötigen Menge verdünnter heisser Salpetersäure gelöst und hierauf die ganze Behandlung wiederholt. In dem zuletzt erhaltenen basischen Nitrat wird nach Mylius die überwiegende Menge des Wismutnitrates durch einen Kristallisationsprozess entfernt, welcher noch vorhandene Verunreinigungen in der Mutterlauge zu konzentrieren erlaubt. Diesem Prinzip entspricht der folgende Gang: Das basische Nitrat wird in der Siedehitze in der gerade nötigen Menge 8proz. Salpetersäure gelöst, die klare Lösung wird mit dem gleichen Gewichte konzentrierter Salpetersäure versetzt, durch Einstellen in Eis abgekühlt und gut gerührt, wodurch die Hauptmenge des Wismutnitrates sogleich pulverförmig abgeschieden wird. Nach längerem Verweilen bei 0° wird der Kristallbrei auf einem Platinkonus scharf abgesaugt, dann mittels der Zentrifuge abgeschleudert; die Mutterlauge wird in einer Porzellanschale soweit durch leichtes Sieden konzentriert, dass die Salzabscheidung beginnt. Auf Zusatz von Salpetersäure und nach dem Einstellen in Eis erhält man daraus eine zweite Fraktion des Nitrates. Beide Abscheidungen werden nochmals in der gleichen Weise gereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Nitrat wird nach dem Trocknen durch Glühen im elektrisch geheizten Muffelofen in Wismutoxyd verwandelt und dies mit reinstem kristallisierten Zyankalium im Porzellantiegel zu Metall reduziert. Der Metallregulus wird mit Zyankalium noch zweimal umgeschmolzen.

An Stelle der eben beschriebenen Methode von Mylius kann als letzte Reinigungsphase die elektrolytische Vorschrift von Classen[1])

---

[1]) Ber. 23 (1890) 938.

treten, der das Wismut aus salpetersaurer Lösung durch einen Akkumulatorenstrom abscheidet. Batterie- oder Maschinenstrom ist unbrauchbar. Als positive Elektrode wird eine Platinschale, welche auf dem Boden des Becherglases durch eine Elektrode von gewöhnlicher Form festgehalten wird, verwendet; als negative Elektrode kann ein Platintrichter dienen. Das Wismut scheidet sich an der Kathode in schönen Dendriten ab, die, mit Alkohol und Aether abgewaschen, mit Zyankalium im Porzellantiegel mehrmals umgeschmolzen werden.

III. Darstellung von kolloidem Wismut.

1. Ein braunes Wismuthydrosol lässt sich nach Vanino[1]) in folgender Weise erhalten: Man bringt 2 g Wismuttartrat (s. dort) mit Hilfe von etwas Weinsäure mit Kalilauge in Lösung und verdünnt mit Wasser auf ungefähr 600 ccm. Zu der erhaltenen Flüssigkeit setzt man eine Lösung von 1,5 g Zinnchlorür, die mittels verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht wurde. Es entsteht ein klares braunes Wismuthydrosol, welches nur ganz geringe Mengen von Wismut absetzt. Durch Aussalzen kann man das Wismut ausflocken; es ist dann aber nur noch teilweise in Wasser löslich.

2. Nach Lottermoser[2]) wird folgendermassen verfahren: 10 g Wismutnitrat werden mit wenig Salpetersäure zu 50 ccm gelöst, mit 40 ccm einer 50proz. Ammonzitratlösung versetzt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Sodann werden 7 g käufliches Zinnchlorür in wenig Wasser gelöst, mit 50 ccm derselben Ammonzitratlösung versetzt und mit Ammoniak neutralisiert. Man giesst nun die Zinnsalzlösung in die Wismutsalzlösung, verdünnt auf $1^1/_2$ Liter und erhitzt die Flüssigkeit längere Zeit auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit wird tiefbraun und undurchsichtig, und es setzt sich ein ebenso gefärbter Niederschlag sehr langsam zu Boden, der mit reinem Wasser wieder kolloid in Lösung geht.

Eigenschaften: Das gewöhnliche Wismut ist ein zinnweisses, schwach rotstichiges, stark glänzendes Metall vom spez. Gew. 9,78. Es ist spröde und pulverisierbar und schmilzt bei 264°. An der Luft hält es sich bei Zimmertemperatur unverändert.

Das kolloide Wismut bildet in festem Zustand ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser löst und aus dieser Lösung durch Alkalihydroxyde kolloid, durch Salze und Säuren aber metallisch gefällt wird.

[1]) Pharm. C.-H. **40** (1899) 276.
[2]) Ueber anorg. Kolloide (1901) S. 59.

Wismutwasserstoff, BiH_3.

4 g möglichst siliziumfreies und wenig oxydiertes Magnesiumpulver werden[1]) mit dem gleichen Gewichte Wismutpulver vermengt; es empfiehlt sich, das Wismut in möglichst feiner Verteilung anzuwenden, z. B. mittels Traubenzucker als grauer Schlamm ausgefällt[2]) und durch Leinwand gesiebt; in Ermangelung eines geeigneten Magnesiumpulvers kann man auch in kleine Stückchen zerschnittene blanke Magnesiumspäne benutzen. Magnesium und Wismut werden sehr gründlich durcheinander gemischt und in einem eisernen Tiegel im Wasserstoffstrom erhitzt; um Luft vollständig auszuschliessen, sind das Einleitungs- und Ausführungsrohr für den Gasstrom in den gutschliessenden eisernen Tiegeldeckel eingekittet. Man erhitzt im Luftbade während einer Stunde auf etwa 400°, bei welcher Temperatur noch kein Zusammenschmelzen zu einer kompakten Legierung stattfindet. Nach dem Abkühlen im Wasserstoffstrom kann man das Pulver ohne merkliche Veränderung seiner Qualität einige Tage im Exsikkator aufbewahren; um daraus Wismutwasserstoff zu gewinnen, trägt man es in bekannter Weise in Schwefelsäure (1:1) unter Kühlung durch eine Eis-Kochsalzkältemischung ein. Der sich entwickelnde Wasserstoff enthält unter günstigen Bedingungen gegen 1 Promille des angewendeten Wismuts in Form von Wismutwasserstoff.

E i g e n s c h a f t e n: Farbloses Gas, das sich beim Durchleiten durch ein in flüssige Luft tauchendes U-Rohr kondensieren lässt und bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höherer rasch zerfällt. Beim Durchleiten durch eine Marshsche Röhre setzt sich das Wismut in Form eines Spiegels ab. Eine in dem Gemisch von Wasserstoff und Wismutwasserstoff geglühte Kalkperle zeigt kornblumenblaue Lumineszenz.

Wismutoxyd, Bi_2O_3.

Bismutum oxydatum.

Man erhält Wismutoxyd, indem man basisches Wismutnitrat oder -karbonat im Tiegel bis zur Gewichtskonstanz glüht. Bei zu hoher Temperatur (Gebläseflamme) schmilzt das Wismutoxyd zusammen und greift dann den Porzellantiegel stark an.

E i g e n s c h a f t e n: Blassgelbes Pulver, welches beim Erhitzen sich vorübergehend rotgelb färbt und alsdann zu einer rotbraunen, beim Erkalten kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmilzt.

---

[1]) Nach einer Privatmitteilung von F. Paneth und M. Matthies; s. a. Ber. 51 (1918) 1704, 1728.

[2]) Siehe dieses Handbuch 1. Bd. S. 239 (Verfahren von Löwe).

Wismuthydroxyd, $Bi(OH)_3$.

I. Gewöhnliches Wismuthydroxyd.

Das durch Fällung von Wismutnitratlösung mittels Alkali oder Ammoniak dargestellte Wismuthydroxyd enthält stets noch eine geringe Menge von basischem Nitrat. Um es vollkommen salpetersäurefrei darzustellen, verfährt man nach Vanino und Zumbusch[1]) folgendermassen:

Eine Wismutnitrat-Mannit-Lösung (S. 255), die 20 g Wismutnitrat mit 7,5 g Mannit in 100 ccm Wasser gelöst enthält, wird in einen grossen Ueberschuss eiskalter Kalilauge (22 g Aetzkali in 100 ccm Wasser) eingetragen und dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure bis zur nur noch schwach alkalischen Reaktion versetzt. Das gefällte Hydroxyd wird hierauf an der Pumpe scharf abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Präparat wird auf einem Tonteller bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

II. Kolloides Wismuthydroxyd.

Man erhält nach Biltz[2]) ein Wismuthydrosol durch dreitägige Dialyse einer Lösung von 3 g reinem Bismutum subnitricum des Handels in 5 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser. Die Dialyse wird im Kühnschen Pergamentschlauch[3]) ausgeführt.

Eigenschaften: Weisses Pulver, welches beim Erhitzen das Wasser ganz gleichmässig verliert; bei 415° enthält es eine dem Metahydrat $HBiO_2$ entsprechende Wassermenge, welche sich bei 600° vollends verflüchtigt.

Das nach der obigen Vorschrift dargestellte Wismuthydroxydhydrosol ist im durchfallenden Licht völlig klar, im auffallenden Licht ganz schwach opalisierend. Es reagiert neutral und ist nahezu vollkommen nitratfrei. Beim Eindampfen bildet es eine lackartige Haut.

Wismuttetroxyd, Bi_2O_4.

1. Nach Vanino und O. Hauser[4]) werden 50 g Wismutoxyd in siedender starker Kalilauge (250 g Aetzkali und 250 g Wasser) suspendiert und mit einer konzentrierten Lösung von 71 g Ferrizyankalium unter kräftigem Rühren versetzt, wobei sich das Wismutoxyd sofort intensiv braun färbt. Man erhält noch etwa $^3/_4$ Stunden im Sieden, dekantiert den Niederschlag einige Male mit kaltem Wasser und wäscht ihn auf dem Filter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus. Der

[1]) Arch. Pharm. **248** (1910) 665.
[2]) Ber. **35** (1902) 4434.
[3]) Zu beziehen von der Firma Desaga in Heidelberg.
[4]) Z. anorg. Chem. **39** (1904) 381.

so erhaltene Rückstand enthält noch Kali; man kocht ihn mit 10—15proz. Salpetersäure, bis er eine orangegelbe Farbe angenommen hat, versetzt dann sofort mit kaltem Wasser und trocknet ihn entweder bei Zimmertemperatur oder bei 100°. In ersterem Fall enthält die Substanz noch etwas mehr Wasser als der Formel $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$ entspricht, im letzteren Fall hat sie die Zusammensetzung $Bi_2O_4 \cdot H_2O$. Beim Erhitzen auf 160—170° hinterbleibt wasserfreies Wismuttetroxyd als braunes Pulver.

2. Nach Muir[1]) suspendiert man Wismutoxyd in viel Kalilauge (spez. Gew. 1,35), erhitzt nahe zum Sieden und leitet so lange Chlor ein, bis der Niederschlag gleichmässig dunkelschokoladebraun geworden. Man wäscht ihn dann mit heissem Wasser aus, behandelt ihn zur Beseitigung von etwa nicht angegriffenem Wismutoxyd und zur Reduktion von etwa gebildeter Wismutsäure mit verdünnter Salpetersäure (1 : 120) etwa 12 bis 16 Stunden lang, bis er bräunlich gelb geworden ist, wäscht dann die Säure aus und kocht ihn so lange mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, bis er ein schweres, gelbbraunes Pulver darstellt. Man wäscht schliesslich wieder mit heissem Wasser und trocknet bei 100° oder über Schwefelsäure. Man erhält so das Hydrat $Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Nach Gutbier und Bünz[2]) liefert keine Methode eine einheitliche Substanz.

Eigenschaften: Je nach der Darstellung ein braunes, gelbbraunes oder orangegelbes Pulver, das beim Erhitzen über 300° Sauerstoff abgibt und in Wismutoxyd übergeht. Wird von Salpetersäure nicht oder nur langsam angegriffen, von Salzsäure unter Chlorentwicklung sofort zersetzt.

Wismutpentoxyd, Bi_2O_5 und **Wismutsäure,** $HBiO_3$.

1. Nach Muir[3]) erhält man diese Verbindung in analoger Weise wie Wismuttetroxyd. Man verteilt Wismutoxyd in einem grossen Ueberschuss an Kalilauge vom spez. Gew. 1,37—1,38, erhitzt bis nahe zum Sieden und leitet so lange Chlor ein, bis der Niederschlag eine gleichmässig dunkelrote Farbe angenommen hat. Man wäscht dann zuerst mit heissem, dann mit kaltem Wasser bis zur völligen Entfernung des Kalis und des Chlors aus, kocht wenige Minuten mit konzentrierter Salpetersäure, wäscht dann mit Salpetersäure von zunehmender Verdünnung und schliesslich mit kaltem Wasser und trocknet bei 100°. Der so erhaltene scharlachrote Körper ist die Wismutsäure $HBiO_3$. Trocknet man ihn bei 120°, so wird er rotbraun und stellt dann Bi_2O_5 dar.

[1]) J. Chem. Soc. **39** (1881) 21.
[2]) Z. anorg. Chem. **48** (1906) 162.
[3]) J. Chem. Soc. **39** (1881) 22.

2. Man elektrolysiert nach Deichler eine mit Kaliumchlorid versetzte Suspension von Wismutoxyd in Kalilauge (spez. Gew. 1,42—1,48). Es setzt sich dann an der Anode (Platinschale nach Classen) ein dunkelroter Beschlag von Kaliumbismutat an; dieser wird mit konzentrierter Salpetersäure ganz kurz aufgekocht, dann mit verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit Wasser gewaschen. Er geht dabei in hell scharlachrote Wismutsäure, $HBiO_3$, über. Allerdings ist eine geringe Zersetzung zu orangegelbem Tetroxyd nicht zu vermeiden.

Gutbier und Bünz[1]) erhielten weder nach Muir noch nach Deichsler ein einheitliches Produkt.

Eigenschaften: Wismutsäure (hydratisches Wismutpentoxyd?) stellt ein schweres, scharlachrotes Pulver dar, das bei 120° in das Anhydrid übergeht. Wismutpentoxyd ist dunkelrot; es verwandelt sich beim Erhitzen auf 250° unter Sauerstoffabgabe in Tetroxyd, bei 300° in Wismutoxyd.

Wismutfluorid, BiF_3.

1. Man fügt nach Gott und Muir[2]) feuchtes, frisch gefälltes Wismuthydroxyd in kleinen Portionen zu heisser Fluorwasserstoffsäure, die sich in einer Platinschale befindet, solange als sich die Substanz leicht löst. Die Flüssigkeit wird dann bei 100° eingedampft und der Rückstand in einem zugedeckten Platintiegel zu heller Rotglut erhitzt.

2. Oder man fügt nach denselben Autoren eine ziemlich konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumfluorid zu Wismutnitrat, das in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst ist, bis das gesamte Wismut ausgefällt ist. Der Niederschlag wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, dann in kochendem Wasser suspendiert und letzteres von Zeit zu Zeit gewechselt, bis sich im Waschwasser keine Spur Kaliumsalz mehr befindet. Das Produkt wird dann bei 100° getrocknet. Es stellt ein reines Wismutfluorid dar.

Eigenschaften: Schweres Kristallpulver, das sich ohne Zersetzung schmelzen und zur hellen Rotglut erhitzen lässt. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Es ist die beständigste von allen Wismuthalogenverbindungen.

Wismutoxyfluorid, BiOF.

Wismutoxyfluorid wird nach Gott und Muir[2]) dargestellt, indem man frisch gefälltes Wismuthydroxyd so lange zu heisser, wässeriger Fluorwasserstoffsäure setzt, bis die saure Reaktion der letzteren verschwunden ist. Dann wird die erhaltene Substanz so lange mit Wasser

[1]) Z. anorg. Chem. **20** (1899) 104.

[2]) J. Chem. Soc. **53** (1888) 138.

ausgekocht, bis die Waschwässer gegen Lackmus völlig neutral reagieren. Der Rückstand wird bei 100° getrocknet.

Eigenschaften: Schweres, weisses, kristallinisches Pulver: wird noch nicht bei mässiger, wohl aber bei heller Rotglut zersetzt.

Wismutfluorid-Fluorwasserstoff, $BiF_3 \cdot 3HF$.

Man erhitzt nach Muir[1]) Wismutoxyd in einer Platinschale mit wässeriger Flußsäure und ersetzt von Zeit zu Zeit die verdampfte Säure. Wenn die Reaktion sichtlich aufgehört hat, wird die Flüssigkeit abgegossen und auf dem Wasserbade eingedampft. Man erhält so eine zerfliessliche, kristallinische, grauweisse Masse, die man 6—8 Stunden lang über einer schwachen Flamme trocknet.

Eigenschaften: Grauweisse, zerfliessliche, kristallinische Masse, die bei starkem Erhitzen in Wismutfluorid, BiF_3, übergeht, beim Kochen mit Wasser sich in Wismutoxyfluorid, BiOF, verwandelt.

Wismutchlorid, $BiCl_3$.

1. Zur Darstellung von Wismutchlorid in völlig reinem Zustande verfährt man nach dem Prinzipe, welches Hönigschmid und Birckenbach[2]) bei der Atomgewichtsbestimmung des Wismuts anwandten. Man füllt zu diesem Zwecke ein Porzellanschiffchen mit Wismutmetall (5 g) und bringt es in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, wie es bei der Elementaranalyse Verwendung findet, das jedoch an seinen beiden Enden etwas ausgezogen und verengt ist. In Ermangelung des kostspieligen Einfüllapparates aus Quarz nach Hönigschmid[3]) verwendet man einen Glasapparat, der es je nach der Stellung der Glashähne gestattet, das Rohr mit absolut trockener Luft, Stickstoff oder Chlor zu füllen. Vor der Chlorierung wird Stickstoff durch die Röhre geleitet, um alle Luft auszutreiben. Das Stickstoffgas, in üblicher Weise durch Ueberleiten von mit Ammoniakdämpfen gesättigter Luft über glühendes Kupfer dargestellt. wird zur Absorption des überschüssigen Ammoniaks durch 50proz. Schwefelsäure und zur Entfernung des stets vorhandenen Sauerstoffes und Wasserstoffes durch ein auf Rotglut erhitztes Glasrohr geleitet. das zur Hälfte mit Kupfer und zur anderen Hälfte mit Kupferoxyd gefüllt ist. Dann leitet man reines trockenes Chlorgas ein. Zum Erhitzen des mit Wismut gefüllten Porzellanschiffchens bedient man sich eines elektrischen Ofens, der aus einer mit Nickelchromwickelung versehenen Quarzröhre besteht und sich leicht in der Länge des Verbrennungsrohres

[1]) J. Chem. Soc. **39** (1881) 33.

[2]) Z. f. Elektrochem. **19/20** (1920) 403.

[3]) Monatsh. **34** (1913) 295; **36** (1905) 355.

verschieben lässt. Schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur beginnt die Bildung des Chlorides, das sich im kalten Teile des Rohres kondensiert. Um Verluste möglichst zu vermeiden, kühlt man an der betreffenden Stelle des Rohres mittels einer feuchten Wollfadenwickelung. In etwa 1 Stunde ist die Bildung des Wismutchlorides beendet. Die Abkühlung wird im Stickstoffstrom bewirkt und der Apparat hierauf mit trockener Luft gefüllt.

Beim Einfüllen des gebildeten Wismutchlorides muss sorgsam und möglichst schnell verfahren werden, um den Zutritt der Luft hintanzuhalten.

2. Man löst Wismutoxyd in Salzsäure, dampft zur Trockene ein und destilliert das Chlorid in einem Strom von Kohlensäure ab.

Eigenschaften: Sublimiertes Wismutchlorid bildet schöne Kristalle, die bei 225—230° schmelzen. Zerfliesst an der Luft; wird durch Wasser zersetzt unter Abscheidung von basischem Chlorid. Löst sich in Alkohol.

Wismutoxychlorid, BiOCl.

Man löst nach A. de Schulten[1]) 3 g Wismutoxyd in 300 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,05, erhitzt zum Sieden, setzt 2,5 Liter siedendes Wasser hinzu und erhitzt die filtrierte Flüssigkeit, bis sich der Niederschlag wieder ganz gelöst hat. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Wismutoxychlorid kristallinisch ab.

Eigenschaften: Feines, weisses, kristallinisches Pulver, welches nur spurenweise in Wasser löslich ist. Beim Erhitzen wird es allmählich gelb, zum Teil braun; diese Farbe geht beim Erkalten nicht völlig zurück.

Prüfung[2]).

Kocht man 1 g Wismutoxychlorid mit 20 ccm Kalilauge, verdünnt sodann mit 30 ccm Wasser und filtriert, so darf das Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erleiden.

Arsen. Wird 1 g Wismutoxychlorid in 3 ccm Salzsäure gelöst und diese Lösung mit 5 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll die Mischung im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen.

Glührückstand. 0,5 g Wismutoxychlorid wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Ammoniumkarbonatlösung im Ueberschuss versetzt und filtriert. Wird der Niederschlag getrocknet, geglüht, in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockene eingedampft und der Rückstand abermals geglüht, so sollen 0,45 g Wismutoxyd zurückbleiben.

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **23** (1900) 156.

[2]) Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, S. 46.

Basisches Wismutchlorat, $BiOClO_3$.

Erwärmt man 24,2 g Wismutnitrat mit der vierfachen Menge Natriumchlorat[1]), gelöst in 100 g Wasser, so erfolgt Lösung. Lässt man diese Lösung erkalten, so fällt bald ein kristallinischer Niederschlag aus. Versetzt man mit der dreifachen Menge Wasser, so scheidet sich der Körper in prächtigen rund $^3/_4$ cm langen, stark glänzenden Prismen aus. Ausbeute etwa 21%.

Eigenschaften: In Alkohol, Aether und Azeton nahezu unlöslich. Mit Wasser erfolgt mit geringer Trübung eine Lösung im Verhältnis 1:40. Mit Cyankalium erhitzt, verpufft es, mit Aluminium- bzw. Magnesiumpulver tritt Entzündung ein.

Wismutbromid, $BiBr_3$.

1. Die Darstellung des Wismutbromides erfolgt nach O. Hönigschmid und L. Birckenbach durch Erhitzen des reinen Metalles in Bromdampf analog der bei der Darstellung von Wismutchlorid (S. 248) beschriebenen Weise, indem man trockenen Stickstoff durch einen mit Brom beschickten Kolben und dann zwecks vollständiger Trocknung durch ein mit Phosphorpentoxyd gefälltes langes U-Rohr leitet. Das Stickstoffgas in üblicher Weise durch Ueberleiten von mit Ammoniakdämpfen gesättigter Luft über glühendes Kupfer dargestellt, wird zur Absorption des überschüssigen Ammoniaks durch 50proz. Schwefelsäure und zur Entfernung des stets vorhandenen Sauerstoffes und Wasserstoffes durch ein auf Rotglut erhitztes Glasrohr geleitet, das zur Hälfte mit Kupfer und zur anderen Hälfte mit Kupferoxyd gefüllt ist.

2. Die Darstellung nach V. Meyer[2]) geschieht so, dass man fein gepulvertes Wismut in einer Retorte langsam in Brom einträgt. Hierbei verbindet sich zunächst nur ein Teil des Wismuts mit dem Brom. Um die Reaktion zu vervollständigen, ist es notwendig, das Wismut mit dem Brom mehrere Tage stehen zu lassen; dann wird abdestilliert, wobei Brom und Wismutbromid übergehen und ein beträchtlicher Rückstand von Wismut bleibt. Dieser wird von neuem gut gepulvert und ebenso behandelt. Durch mehrfache Destillation wird das Wismutbromid rein erhalten.

Eigenschaften: Prächtig orangegelbe, strahlig kristallinische oder traubige Masse, welche bei 200° schmilzt und ohne Zersetzung bei 453° siedet. Der Dampf ist tiefrot. Löslich in Aether. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und wird durch mehr Wasser unter Abscheidung von basischem Bromid zersetzt.

---

[1]) Ber. **50** (1917) 323.

[2]) Ann. **264** (1891) 122.

Wismutoxybromid, BiOBr.

1. Kristallisiertes Wismutoxybromid wird nach A. de Schulten[1]) folgendermassen erhalten: Man löst 3 g Wismutoxyd in 50 ccm wässeriger Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,38), erhitzt zum Kochen, fügt 1500 bis 1600 ccm kochendes Wasser hinzu und erhitzt, bis sich der gebildete Niederschlag wieder vollkommen gelöst hat. Beim Erkalten scheidet sich Wismutoxybromid gut kristallisiert aus. Man wäscht zuerst mit Wasser aus, welches mit Bromwasserstoffsäure angesäuert ist, dann mit reinem Wasser.

2. Wenn man Wismuttribromid in Wasser einträgt, wird es unter Bildung eines weissen unlöslichen Pulvers sofort zersetzt. Man wäscht nach Muir[2]) das Produkt, bis es vollkommen neutral reagiert, und trocknet es bei mässiger Temperatur.

Eigenschaften: Nach der Methode von de Schulten dargestellt, quadratische, farblose Kristalle, nach Muir schneeweisses amorphes Pulver. Kann ohne Zersetzung bis auf Rotglut erhitzt werden; bei heller Rotglut schmilzt es und entwickelt Dämpfe von Wismuttribromid. Unlöslich in Wasser, löslich in mässig verdünnter wässeriger Bromwasserstoffsäure.

Wismutjodid, BiJ_3.

1. Nach L. Birckenbach[3]) trägt man, um zu vollkommen reinem Wismutjodid zu gelangen, in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Stannochlorid (Bettendorffsches Reagenz) solange Jod ein, als es gelöst wird und gibt in diese mit Jod gesättigte Lösung Wismutoxyd oder Wismutoxychlorid, gelöst in der gerade notwendigen Menge starker Salzsäure. Nach einiger Zeit scheidet sich das gewünschte Jodid kristallinisch ab. Die Kristalle werden auf reinem Ton abgesaugt, über Kalziumchlorid im Vakuum getrocknet und dann in einem evakuierten Glasrohr vorsichtig unter der Schmelztemperatur erhitzt, wobei die Verunreinigungen entfernt werden und reines Wismutjodid zurückbleibt, das dann im Kohlendioxyd-Wasserstoffstrom sublimiert wird.

2. Nach Erdmann[4]) werden 20 g Jod mit 45 g fein gepulvertem Wismut in einer Reibschale verrieben, rasch in eine Retorte gefüllt und auf dem Gasofen langsam erhitzt. Wenn die Vereinigung erfolgt ist, verjagt man kleine Mengen überschüssigen Jods durch einen Strom trockener Kohlensäure und steigert dann die Temperatur, bis das Wismut-

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **23** (1900) 157.

[2]) J. Chem. Soc. **29** (1876) 145.

[3]) Ber. **40** (1907) 1404.

[4]) Anleit. z. Darst. chem. Präp. 1891 S. 43.

jodid in Form von grossen, im Aussehen dem Jod ähnlichen Kristallen sublimiert.

Eigenschaften: Das sublimierte Wismutjodid bildet metallisch glänzende, schwarzgraue Kristalle; das durch Fällung erhaltene stellt ein dunkelbraunes Pulver dar. Schmilzt etwas über 400° und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung eines braunen Dampfes. Etwas löslich in absolutem Alkohol, in Benzol, Toluol, Xylol. Wird von kaltem Wasser wenig angegriffen.

Wismutoxyjodid, BiOJ.

1. Nach B. Fischer[1]) trägt man eine kalt bereitete Lösung von 20 Teilen neutralem Wismutnitrat in 30 Teilen Eisessig unter Umrühren in eine kalte Lösung von 7 Teilen Jodkalium und 10 Teilen Natriumazetat in 400 Teilen Wasser. Nachdem der entstandene Niederschlag ziegelrot geworden ist, wird er gesammelt, ausgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet.

2. Kristallisiertes Wismutoxyjodid erhält man nach A. de Schulten[2]) in folgender Weise: Man löst 0,25 g Wismutoxyd in 40 ccm wässeriger Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,2, verdünnt die Lösung mit 6 Liter kaltem Wasser und erhitzt auf dem Wasserbade. Sobald die Temperatur steigt, bilden sich schöne Kristalle von Wismutoxyjodid. Man filtriert und wäscht mit reinem Wasser.

Eigenschaften: Ziegelrotes, schweres Pulver oder, nach de Schulten dargestellt, schön kupferfarbene, quadratische, durchsichtige Kristalle. Schmilzt bei Rotglut unter teilweiser Zersetzung. Wird von Wasser auch bei Siedetemperatur nur sehr wenig angegriffen.

Prüfung[3]).

Verhalten gegen Wasser. Werden 0,5 g Wismutoxyjodid mit 10 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nur eine opalisierende Trübung erfahren.

Salpetersäure. Wird 1 g des Salzes mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und das Filtrat mit der doppelten Menge Schwefelsäure gemischt, alsdann ein Tropfen Indigolösung hinzugefügt, so darf eine Entfärbung nicht eintreten.

Arsen. Wird 1 g Wismutoxyjodid bis zum Aufhören der Dampfbildung erhitzt, der Rückstand nach dem Erkalten zerrieben, in wenig

[1]) Die neueren Arzneimittel, 3. Aufl., S. 20.

[2]) Bull. Soc. Chim. (3) **23** (1900) 157.

[3]) Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 3. Ausg. S. 46.

Salzsäure gelöst und diese Lösung mit der doppelten Raummenge Zinnchlorürlösung versetzt, so darf die Mischung im Laufe einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

Glührückstand. Wird Wismutoxyjodid mit der zehnfachen Menge Salpetersäure in einem Porzellantiegel zur Trockene verdampft und bis zu gleichbleibendem Gewicht schwach geglüht, so müssen von 100 Teilen 66—67,5 Teile Wismutoxyd verbleiben. Die Formel BiOJ verlangt 66,11% Bi_2O_3.

Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$.

Bismutum nitricum.

Zur Darstellung von Wismutnitrat ist es nicht nötig, von arsenfreiem Wismut auszugehen, da man nach dem folgenden, dem Deutschen Arzneibuch [1]) entnommenen Verfahren auch aus dem arsenhaltigen Wismut des Handels ein arsenfreies Produkt erhält.

In einem Kolben von etwa 3 Liter Inhalt mischt man 625 g Wasser mit dem gleichen Gewichte roher Salpetersäure; man setzt dann den Kolben schräg auf ein Wasserbad und heizt letzteres an. Sobald die Temperatur der Salpetersäure 80° erreicht hat, dreht man die Flamme ab und trägt nun langsam 250 g gepulvertes Wismut in kleinen Portionen ein. Wird die Entwicklung von Stickoxyden zu heftig, so wartet man mit dem weiteren Zusatz, bis alles vorher eingetragene nahezu gelöst ist. (Wegen der massenhaft auftretenden Stickoxyde muss die ganze Operation unter einem gut wirkenden Abzug vorgenommen werden.) Schliesslich hat sich die Hauptmenge des Wismuts gelöst, und es ist nur ein geringer, grauweisser Bodensatz von metallischem Wismut und von, in salpetersaurer Wismutnitratlösung nahezu quantitativ unlöslichem Wismutarseniat vorhanden. Man lässt nun erkalten und wartet, bis die Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat. Darauf giesst man die klare Lösung vorsichtig ab und filtriert den Rest durch ein doppeltes Filter. Durch Eindampfen in einer Porzellanschale bringt man schliesslich das reine Wismutnitrat zur Kristallisation.

Eigenschaften: Säulenförmige Kristalle, die bei 78° in ihrem Kristallwasser schmelzen unter Bildung eines basischen Salzes. Bei 200° zersetzt sich dieses unter Bildung von Stickstoffdioxyd.

Prüfung [2]).

Bleisalze. 0,5 g Wismutnitrat müssen sich bei Zimmertemperatur in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure klar lösen.

[1]) 5. Ausgabe (1910) S. 75.

[2]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I, 293.

K u p f e r s a l z e. Die Hälfte oben genannter Lösung muss nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ein farbloses Filtrat geben.

A l k a l i e n o d e r E r d a l k a l i e n. Wird in der anderen Hälfte der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser das Wismut mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser ausgefällt, so darf die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit beim Verdampfen höchstens 5 mg Rückstand hinterlassen.

A r s e n v e r b i n d u n g e n. Wird 1 g Wismutnitrat erhitzt, bis sich keine gelbroten Dämpfe mehr entwickeln, der Rückstand zerrieben und in wenig Salzsäure gelöst, so darf die Lösung nach dem Vermischen mit 2 Vol. Zinnchlorürlösung innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

Basisches Wismutnitrat.

Bismutum subnitricum, Magisterium Bismuti.

Man verreibt 1 Teil Wismutnitrat gleichmässig mit 4 Teilen Wasser und trägt die Mischung unter Umrühren in 21 Teile siedendes Wasser ein. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die darüberstehende Flüssigkeit entfernt und der Niederschlag gesammelt. Nach dem Ablaufen der Flüssigkeit wird der Niederschlag mit einem gleichen Raumteil kaltem Wasser nachgewaschen und bei etwa 30° getrocknet.

E i g e n s c h a f t e n: Weisses, mikrokristallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. Mit Wasser geschüttelt, erteilt es demselben saure Reaktion.

P r ü f u n g[1]).

K a r b o n a t, B l e i, K u p f e r, S a l z e d e r A l k a l i e n. 0,5 g basisches Wismutnitrat sollen sich in der Kälte in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure ohne Entwicklung von Kohlensäure vollständig und klar auflösen. 10 ccm dieser Lösung sollen nach Zusatz von überschüssiger Ammoniaklösung ein farbloses Filtrat geben. 10 ccm der schwefelsauren Lösung, mit 100 ccm Wasser verdünnt, sollen nach dem vollständigen Ausfällen des Wismuts durch Schwefelwasserstoff ein Filtrat geben, welches nach dem Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlässt.

C h l o r i d. Die Lösung von 0,5 g Wismutsubnitrat in 5 ccm Salpetersäure (1,153) darf durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

S u l f a t. Die Lösung von 0,5 g Wismutsubnitrat in 5 ccm Salpetersäure soll durch Zusatz von 5—10 Tropfen Bariumnitratlösung nicht verändert werden.

[1]) E. M e r c k, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Ammoniak. Wird 1 g Wismutsubnitrat mit 10 ccm Natronlauge (1,3) erwärmt, so darf Ammoniak nicht entweichen.

Glührückstand. 1 g Wismutsubnitrat soll nach dem Glühen 0,79—0,82 g Wismutoxyd hinterlassen.

Arsen. Der bei der vorigen Prüfung erhaltene Glührückstand wird sehr fein zerrieben und in Schwefelsäure gelöst. Man setzt die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparat mit Hilfe von 20 g arsenfreiem, granuliertem Zink und verdünnter Schwefelsäure (1:5) in Gang und bringt alsdann die Wismutlösung in kleineren Mengen in den Entwicklungskolben des Marshschen Apparates; nach halbstündigem Gange darf sich in der Reduktionsröhre kein Arsenspiegel zeigen.

Nach dem Deutschen Arzneibuch wird 1 g basisches Wismutnitrat erhitzt, bis sich keine gelbroten Dämpfe mehr entwickeln, der Rückstand nach dem Erkalten zerrieben und in wenig Salzsäure gelöst. Die Lösung darf nach dem Vermischen mit zwei Raumteilen Zinnchlorürlösung innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

Wismutoxynitrit, $BiO(NO_2) \cdot {}^1/_2 H_2O$.

Versetzt man eine Wismutnitrat-Mannitlösung mit der molekularen Menge einer Natriumnitritlösung, so erhält man nach Vanino und Hartl[1]) bei jeder Konzentration einen dicken kristallinischen Niederschlag von Wismutoxynitrit. Derselbe wird abgesaugt, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und auf Ton getrocknet.

Die zu dem Versuche nötige Wismutnitrat-Mannitlösung wird nach einer Vorschrift derselben Autoren[2]) in folgender Weise dargestellt: 48,4 g kristallisiertes Wismutnitrat werden in einer Reibschale mit 18,2 g Mannit verrieben. Sobald die Masse anfängt, kompakt zu werden, wird sie fest durchgeknetet, bis sie klebrig und zäh wird. Man lässt dann noch einige Zeit stehen, wobei sie sehr rasch Wasser anzieht und zusehends dünner wird. Sobald man mit dem Pistill leicht durchrühren kann, übergiesst man mit 100—300 ccm Wasser. (Bei längerem Stehen ohne Wasser zersetzt sich die Masse hie und da plötzlich unter starker Entwicklung von Stickstoffdioxyd.) Bei leichtem Umrühren mit dem Pistill geht die Substanz in Lösung; von allenfalls ungelöst bleibenden Partikelchen wird abfiltriert. Die Lösung kann nun beliebig verdünnt werden.

Eigenschaften: Die getrocknete Substanz ist schön gelblichweiss. Beim Erhitzen über 60° entweicht Stickstoffdioxyd, ohne dass sich das Salz im Aussehen verändert. Beim Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure verliert das Salz sein Kristallwasser.

[1]) F. Hartl, Dissertation, München 1906.
[2]) J. prakt. Chem. (2) 74 (1906) 144.

Wismutsulfid, Bi_2S_3.

I. Gewöhnliches Wismutsulfid.

Man sättigt die schwach salzsaure Lösung eines Wismutsalzes mit Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag auf einem Filter oder einer Nutsche, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser nach, befreit ihn durch Waschen mit reinem Schwefelkohlenstoff von eventuell beigemengtem Schwefel, entfernt den Schwefelkohlenstoff durch Alkohol und trocknet bei 100°. Ein zu langes Trocknen ist zu vermeiden, weil das Wismutsulfid leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt.

II. Kolloides Wismutsulfid.

Nach folgender Vorschrift von Winssinger[1]) lässt sich ein sehr beständiges Wismuthydrosol erhalten: Man leitet Schwefelwasserstoff in eine stark verdünnte Lösung von Wismutnitrat, die mit Essigsäure angesäuert wurde, und beseitigt die Elektrolyten durch Dialyse. Die braune Flüssigkeit kann ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden.

Eigenschaften: Gewöhnliches Wismutsulfid bildet ein schwarzes amorphes Pulver. In heisser Salzsäure und Salpetersäure ist es löslich, nicht aber oder nur schwer in Alkalien und Alkalisulfiden.

Wismutsulfat, $Bi_2(SO_4)_3$.

Man dampft nach Schultz-Sellack[2]) Wismutoxyd mit mässig konzentrierter Schwefelsäure ab. Es bilden sich dann feine Nadeln des normalen Sulfates.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, die sich ohne Zersetzung bis nahe zur Rotglut erhitzen lassen. Sehr hygroskopisch. Bildet mit kaltem Wasser langsam, mit heissem Wasser rascher, ein basisches Sulfat.

Wismutphosphat, $BiPO_4$.

1. Nach Vanino und Hartl[3]) erhält man Wismutorthophosphat ($BiPO_4 \cdot 3H_2O$) als weissen, schwer filtrierbaren Niederschlag, wenn man Wismutnitrat-Mannitlösung (siehe unter Wismutoxynitrit, S. 255) mit Phosphorsäure oder einer Phosphatlösung versetzt.

2. Nach de Schulten[4]) löst man in einem grossen Kolben 15 g kristallisiertes Wismutnitrat und 7 g Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) in konzentrierter Salpetersäure und ein wenig Wasser, erhitzt auf dem

1) Bull. Soc. Chim. **49** (1888) 452.

2) Ber. **4** (1871) 13.

3) F. Hartl, Dissertation, München 1906.

4) Bull. Soc. Chim. (3) **29** (1903) 723.

Wasserbade und fügt tropfenweise Wasser zu. Nach einiger Zeit scheiden sich mikroskopische Kristalle aus.

Eigenschaften: Weisses kristallinisches Pulver, das, nach der Methode von Vanino und Hartl dargestellt, 3 Mol. Kristallwasser enthält, nach de Schulten bereitet hingegen wasserfrei ist. Schmilzt nicht beim Erhitzen; ist wenig löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Wird von Wasser auch bei längerem Kochen nicht hydrolysiert.

Wismutborat, $BiBO_3 \cdot 2H_2O$.

Zur Darstellung von Wismutorthoborat versetzt man nach Vanino und Hartl[1]) eine Wismutnitrat-Mannitlösung (siehe unter Wismutoxynitrit, S. 255) mit einer Boraxlösung.

Eigenschaften: Feinkörniges Pulver, das gegen Kalilauge wie auch gegen Kaliumjodid beständig ist.

Kohlenstoff, C.

I. Holzkohle.

Carbo ligni.

Die Holzkohle ist ein technisches Produkt.

Um Holzkohlepulver darzustellen[2]), füllt man einen Windofen mit faustgrossen Holzkohlen und zündet diese an. Sobald sich die Kohlen in Glut befinden, bedeckt man den Ofen mit einem eisernen Deckel. Wenn dann weder Dampf noch Rauch aus den glühenden Kohlen aufsteigen, wird entweder der Luftzug abgeschlossen oder es werden die Kohlen herausgenommen und auf kalten metallenen Platten oder kalten Steinen auseinandergelegt oder auch in irdenen Töpfen, die dicht verschlossen werden, geschichtet, damit sie verlöschen. Hierauf bläst man mittels eines Blasebalges die Asche von ihrer Oberfläche weg und zerstösst die noch warmen Kohlen im Mörser zu einem mittelfeinen Pulver, das ohne Verzug in gut zu verschliessenden Gefässen aufbewahrt wird. Durch Beuteln erhält man aus diesem mittelfeinen Kohlepulver das höchstfeine Pulver. Das Erkaltenlassen der glühenden Kohlen, das Pulvern und Beuteln derselben und das Unterbringen des Pulvers in Glasflaschen muss rasch hintereinander erfolgen, weil die Kohle Feuchtigkeit und Gase allmählich aus der Luft aufnimmt und auf ihrer Oberfläche verdichtet.

---

[1]) F. Hartl, Dissertation, München 1906.

[2]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I, 329.

Eigenschaften: Die gute Beschaffenheit einer Holzkohle ergibt sich aus dem schwarzen glänzenden Bruch, dem hellen Ton beim Anschlagen mit einem harten Gegenstand, sowie aus dem Verbrennen ohne Rauch und Flamme. Gute Holzkohle enthält 1,3—2% Asche, 5—7% Wasser, 87,5—91% Kohlenstoff, 1,3—2,5% Wasserstoff und 4,5—6,5% Sauerstoff[1]).

Gepulverte Holzkohle darf an Weingeist nichts abgeben; sie muss ohne Flamme verbrennen und darf höchstens 5% Rückstand hinterlassen.

II. Blutkohle.

Carbo sanguinis (Carbo animalis puriss., Tierkohle, Beinschwarz, Spodium).

Zur Herstellung von Blutkohle dampft man ein Gemisch von 8 Teilen Blut mit 1 Teil Kaliumkarbonat ein, glüht unter Abschluss der Luft, pulvert die verkohlte Masse und behandelt sie zur Entfernung der löslichen Anteile mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit heissem Wasser bis zur dicken neutralen Reaktion.

1000 Teile trockener Blutmasse liefern etwa 100 Teile Kohle.

Eigenschaften: Trockenes, leichtes, schwarzes Pulver. Je geringer das Volumgewicht der Blutkohle ist, um so grösser ist ihr Adsorptionsvermögen.

Prüfung[2]).

1. In Wasser lösliche Verunreinigungen. 1 g Tierkohle wird mit 20 ccm Wasser ausgekocht. Man filtriert und verdampft das Filtrat zur Trockene; der Abdampfungsrückstand darf nicht mehr als 0,003 g betragen.

2. In Alkohol lösliche Verunreinigungen. Eine Mischung von 1 g Tierkohle und 20 ccm Alkohol wird zum Sieden erhitzt und filtriert. Das Filtrat darf keinen wägbaren Abdampfungsrückstand hinterlassen.

3. Sulfat, Chlorid und Nitrat. Man kocht 1 g Tierkohle mit 50 ccm Wasser einige Minuten und filtriert. Das Filtrat sei farblos und neutral. Versetzt man 10 ccm des Filtrates mit Bariumnitratlösung, so darf nicht sofort Trübung eintreten.

10 ccm des Filtrates dürfen durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden.

Werden 10 ccm des Filtrates mit 1 Tropfen Indigolösung (1 : 1000) blau gefärbt und dann mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so darf die blaue Farbe nicht verschwinden.

---

[1]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 473.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

4. Kupfer, Eisen und Kalk. 1 g Tierkohle wird mit 40 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (1,124) etwa 5 Minuten gekocht. Man filtriert und versetzt 10 ccm des Filtrates mit 25 ccm Ammoniaklösung (0,96), wobei weder Blaufärbung der Flüssigkeit noch flockige Abscheidung erfolgen darf. Nach weiterem Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium und Ammoniumoxalatlösung soll nicht sofort Trübung eintreten.

5. Nicht verbrennbare Verunreinigungen. 1 g Tierkohle soll nicht mehr als 0,10 Glührückstand hinterlassen.

6. Schwefelwasserstoff. Man erhitzt 1 g Tierkohle mit 40 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (1,124) und prüft die entweichenden Dämpfe mit feuchtem Bleiazetatpapier. Eine Bräunung des letzteren darf nicht eintreten.

7. Prüfung auf das Entfärbungsvermögen. Man löst 50 g Karamel (Zuckercouleur) in 50 ccm Wasser, fügt 100 ccm Alkohol (85 %) zu, verdünnt das Ganze auf 1 Liter, lässt einige Tage absetzen und filtriert.

5 ccm dieser Karamelflüssigkeit werden mit 50 ccm Wasser verdünnt, nach Zufügen von 1 g Tierkohle 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht und sodann filtriert. Das Filtrat muss vollständig farblos sein.

III. Zuckerkohle.

Man erhitzt Zucker vorsichtig, nimmt das entstehende Karamel in Wasser auf, welches mit 15proz. Alkohol versetzt ist und dampft ab.

Man erhält so eine metallisch glänzende Kohle.

Kohlenoxyd, CO.

Kohlenmonoxyd.

1. Aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure wird nach E. Rupp[1]) in einem mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Hahntrichter und Gasleitungsrohr versehenen Kolben auf etwa 100° angewärmt; zu ihr lässt man etwa 98proz. technische Ameisensäure durch den Trichter mit einer der Stärke des gewünschten Gasstromes entsprechenden Geschwindigkeit zutropfen. Da die Gasentwicklung eine perlende ist und infolgedessen kein eigentliches Schäumen stattfindet, braucht der Kolben keineswegs besonders geräumig sein. Mit zunehmender Verdünnung der Schwefelsäure lässt die Stetigkeit der Entwicklung etwas nach. Man stellt alsdann auf einem Drahtnetz den Kolben über ein etwa 1 cm hohes Flämmchen, wodurch die Zersetzung mit der angewandten Schwefelsäure vollends glatt zu Ende geführt werden kann.

[1]) Chem. Ztg. **32** (1908) 983; Z. Elektrochem. **15** (1909) 506.

Kohlenoxyd-

Berechnet von L. Vanino

Gewichte eines Kubikzentimeters Kohlenoxyd in mg für einen

1 ccm CO bei 0° und 760 mm $0{,}08995 \cdot \frac{28{,}005}{2}$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer 13—19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm, 4 mm ab 25° in

Barometer mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg
700	1,1043	1,0994	1,0945	1,0898	1,0849	1,0799	1,0745	1,0695	1,0642	1,0591	1,0543
702	1,1076	1,1026	1,0978	1,0930	1,0880	1,0828	1,0776	1,0726	1,0674	1,0622	1,0578
704	1,1105	1,1057	1,1009	1,0961	1,0912	1,0858	1,0808	1,0756	1,0705	1,0653	1,0604
706	1,1140	1,1090	1,1040	1,0993	1,0944	1,0889	1,0839	1,0788	1,0735	1,0685	1,0636
708	1,1171	1,1122	1,1073	1,1024	1,0975	1,0921	1,0870	1,0819	1,0766	1,0716	1,0667
710	1,1203	1,1154	1,1104	1,1056	1,1007	1,0954	1,0902	1,0850	1,0798	1,0747	1,0697
712	1,1235	1,1185	1,1136	1,1088	1,1038	1,0984	1,0932	1,0882	1,0829	1,0777	1,0728
714	1,1268	1,1217	1,1168	1,1119	1,1070	1,1017	1,0962	1,0913	1,0860	1,0808	1,0759
716	1,1300	1,1249	1,1199	1,1151	1,1101	1,1048	1,0994	1,0944	1,0891	1,0839	1,0790
718	1,1331	1,1281	1,1231	1,1183	1,1133	1,1078	1,1025	1,0975	1,0922	1,0870	1,0821
720	1,1363	1,1312	1,1263	1,1214	1,1164	1,1111	1,1059	1,1007	1,0954	1,0902	1,0852
722	1,1395	1,1344	1,1295	1,1246	1,1196	1,1141	1,1090	1,1037	1,0985	1,0933	1,0882
724	1,1427	1,1377	1,1326	1,1277	1,1227	1,1173	1,1120	1,1068	1,1016	1,0963	1,0913
726	1,1460	1,1409	1,1358	1,1309	1,1259	1,1204	1,1151	1,1101	1,1046	1,0994	1,0944
728	1,1492	1,1440	1,1389	1,1340	1,1290	1,1236	1,1183	1,1131	1,1077	1,1025	1,0975
730	1,1523	1,1472	1,1421	1,1372	1,1322	1,1268	1,1215	1,1163	1,1109	1,1056	1,1006
732	1,1554	1,1504	1,1453	1,1405	1,1353	1,1300	1,1246	1,1193	1,1140	1,1087	1,1037
734	1,1587	1,1536	1,1486	1,1436	1,1385	1,1330	1,1277	1,1225	1,1171	1,1118	1,1067
736	1,1619	1,1567	1,1517	1,1468	1,1416	1,1361	1,1309	1,1256	1,1202	1,1149	1,1100
738	1,1651	1,1599	1,1549	1,1498	1,1448	1,1393	1,1340	1,1287	1,1232	1,1179	1,1131
740	1,1683	1,1631	1,1581	1,1530	1,1479	1,1424	1,1371	1,1318	1,1263	1,1211	1,1161
742	1,1713	1,6664	1,1612	1,1562	1,1511	1,1456	1,1403	1,1350	1,1295	1,1243	1,1192
744	1,1746	1,1694	1,1644	1,1594	1,1542	1,1488	1,1434	1,1381	1,1326	1,1273	1,1223
746	1,1778	1,1726	1,1676	1,1625	1,1574	1,1520	1,1465	1,1412	1,1357	1,1304	1,1253
748	1,1811	1,1759	1,1708	1,1655	1,1606	1,1550	1,1497	1,1444	1,1389	1,1335	1,1284
750	1,1843	1,1791	1,1739	1,1689	1,1637	1,1581	1,1528	1,1475	1,1420	1,1366	1,1315
752	1,1875	1,1822	1,1771	1,1721	1,1669	1,1613	1,1559	1,1505	1,1451	1,1398	1,1345
754	1,1907	1,1854	1,1802	1,1752	1,1700	1,1644	1,1591	1,1536	1,1482	1,1428	1,1376
756	1,1938	1,1886	1,1834	1,1784	1,1732	1,1676	1,1622	1,1569	1,1513	1,1460	1,1408
758	1,1971	1,1919	1,1867	1,1815	1,1763	1,1707	1,1653	1,1599	1,1543	1,1490	1,1438
760	1,2003	1,1949	1,1898	1,1847	1,1795	1,1739	1,1685	1,1630	1,1575	1,1521	1,1469
762	1,2035	1,1981	1,1930	1,1879	1,1826	1,1770	1,1716	1,1662	1,1606	1,1552	1,1500
764	1,2067	1,2014	1,1961	1,1910	1,1858	1,1801	1,1747	1,1693	1,1637	1,1583	1,1530
766	1,2099	1,2046	1,1993	1,1942	1,1889	1,1833	1,1778	1,1724	1,1668	1,1614	1,1561
768	1,2130	1,2077	1,2025	1,1973	1,1921	1,1864	1,1809	1,1755	1,1699	1,1646	1,1592
770	1,2162	1,2109	1,2057	1,2005	1,1952	1,1896	1,1842	1,1786	1,1731	1,1676	1,1623

Tabelle.

und A. Schinner.

Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur von 10—30°.

$$\left[\text{Werte von } \frac{(b-w)\ 0{,}08995}{760\ (1+0{,}00367\ t)} \cdot 14{,}003\right].$$

Temperatur von 10—12° abgelesen wurde 1 mm, bei
Abzug zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0°.

21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg	Barometer mm
1,0486	1,0433	1,0378	1,0324	1,0268	1,0216	1,0156	1,0097	1,0039	0,9979	700
1,0517	1,0464	1,0409	1,0354	1,0299	1,0247	1,0186	1,0127	1,0069	1,0009	702
1,0548	1,0494	1,0440	1,0385	1,0329	1,0277	1,0216	1,0157	1,0099	1,0039	704
1,0579	1,0525	1,0470	1,0416	1,0359	1,0307	1,0246	1,0188	1,0129	1,0069	706
1,0607	1,0555	1,0500	1,0446	1,0389	1,0337	1,0276	1,0218	1,0159	1,0099	708
1,0639	1,0585	1,0531	1,0476	1,0419	1,0367	1,0306	1,0248	1,0189	1,0128	710
1,0671	1,0616	1,0562	1,0507	1,0450	1,0398	1,0336	1,0278	1,0219	1,0158	712
1,0702	1,0647	1,0593	1,0538	1,0480	1,0428	1,0367	1,0308	1,0249	1,0188	714
1,0733	1,0678	1,0624	1,0568	1,0510	1,0458	1,0397	1,0338	1,0278	1,0218	716
1,0763	1,0709	1,0654	1,0598	1,0541	1,0488	1,0427	1,0368	1,0308	1,0248	718
1,0795	1,0740	1,0684	1,0629	1,0572	1,0518	1,0457	1,0398	1,0338	1,0278	720
1,0826	1,0770	1,0714	1,0660	1,0602	1,0549	1,0487	1,0429	1,0368	1,0308	722
1,0857	1,0801	1,0745	1,0690	1,0632	1,0579	1,0517	1,0459	1,0398	1,0338	724
1,0888	1,0831	1,0776	1,0720	1,0662	1,0609	1,0548	1,0489	1,0428	1,0367	726
1,0919	1,0861	1,0807	1,0751	1,0693	1,0640	1,0578	1,0519	1,0458	1,0397	728
1,0950	1,0892	1,0837	1,0781	1,0723	1,0670	1,0608	1,0549	1,0488	1,9427	730
1,0980	1,0923	1,0867	1,0812	1,0753	1,0700	1,0638	1,0579	1,0518	1,0457	732
1,1010	1,0954	1,0898	1,0842	1,0784	1,0730	1,0668	1,0609	1,0548	1,0487	734
1,1041	1,0985	1,0929	1,0873	0,0814	1,0760	1,0699	1,0639	1,0578	1,0517	736
1,1971	1,1015	1,0960	1,0903	1,0844	1,0791	1,0729	1,0669	1,0608	1,0547	738
1,1102	1,1046	1,0990	1,0933	1,0875	1,0821	1,0759	1,0699	1,0638	1,0576	740
1,1134	1,1077	1,1021	1,0963	1,0905	1,0851	1,0789	1,0729	1,0668	1,0606	742
1,1164	1,1108	1,1051	1,0994	1,0935	1,0881	1,0819	1,0759	1,0698	1,0636	744
1,1195	1,1139	1,1081	1,1025	1,0966	1,0912	1,0850	1,0789	1,0728	1,0666	746
1,1225	1,1169	1,1112	1,1056	1,0996	1,0942	1,0880	1,0819	1,0758	1,0696	748
1,1256	1,1199	1,1143	1,1086	1,1026	1,0972	1,0910	1,0849	1,0788	1,0726	750
1,1286	1,1230	1,1174	1,1116	1,1057	1,1003	1,0940	1,0879	1,0818	1,0755	752
1,1318	1,1260	1,1204	1,1147	1,1087	1,1033	1,0970	1,0909	1,0848	1,0785	754
1,1348	1,1291	1,1234	1,1178	1,1118	1,1063	1,1000	1,0940	1,0878	1,0815	756
1,1379	1,1322	1,1264	1,1208	1,1148	1,1094	1,1030	1,0970	1,0908	1,0845	758
1,1409	1,1352	1,1295	1,1238	1,1178	1,1124	1,1060	1,1000	1,0938	1,0875	760
1,1440	1,1384	1,1326	1,1269	1,1208	1,1154	1,1090	1,1030	1,0968	1,0905	762
1,1470	1,1414	1,1357	1,1300	1,1239	1,1185	1,1120	1,1060	1,0998	1,0935	764
1,1501	1,1445	1,1387	1,1330	1,1270	1,1215	1,1151	1,1090	1,1027	1,0964	766
1,1532	1,1476	1,1417	1,1360	1,1300	1,1245	1,1182	1,1120	1,1057	1,0994	768
1,1562	1,1506	1,1448	1,1391	1,1330	1,1276	1,1212	1,1150	1,1087	1,1024	770

2. Aus Kaliumferrozyanid und konzentrierter Schwefelsäure.

Man erhitzt nach Grimm und Ramdohr[1]) 1 Teil fein gepulvertes Ferrozyankalium mit 9 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in einem geräumigen Gasentwicklungskolben und legt eine mit Kalkmilch oder Natronlauge beschickte Waschflasche vor, um etwas Kohlensäure und schweflige Säure, welche gleichzeitig gebildet werden, zurückzuhalten. Wenn die Mischung der Schwefelsäure mit dem Blutlaugensalz bis auf einen gewissen Grad erhitzt ist, den man leicht daran erkennen kann, dass die Substanz im Kolben zu schäumen anfängt, so geht die Entwicklung des Kohlenoxydes verhältnismässig lange Zeit von selbst vor sich. Man tut deshalb gut, sehr vorsichtig zu erwärmen und die Flamme, sobald dieser Punkt eintritt, unter dem Kolben wegzunehmen. Hört die freiwillige Gasentwicklung auf, so erhitzt man vorsichtig von neuem.

3. Aus Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure.

Man erhitzt ein Gemisch von 100 g kristallisierter Oxalsäure und 500 g konzentrierter Schwefelsäure in einem Rundkolben auf dem Drahtnetze; sobald die Gasentwicklung einsetzt, dreht man die Gasflamme ab, weil die Reaktion sonst zu stürmisch verläuft.

Als Verunreinigungen enthält das entwickelte Kohlenoxyd Kohlendioxyd (in äquivalenter Menge entstehend), Luft und Wasser. Das Kohlendioxyd wird durch Einschaltung von zwei Waschflaschen mit Kalilauge (1 : 2) und durch ein etwa 40 cm langes Rohr (je zur Hälfte mit gekörntem Natronkalk und festem Aetzkali gefüllt) quantitativ absorbiert; der Luftsauerstoff lässt sich durch eine alkalische Natriumhydrosulfitlösung entfernen; die Trocknung des Gases erfolgt mit Kalziumchlorid, konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd.

4. Aus Kalziumoxalat und Kalziumoxyd[2]).

Man mischt Kalziumoxalat und Kalziumoxyd und erhitzt das Gemisch in einem schwer schmelzbaren Rohr (Verbrennungsrohr). Unter geringer Schwärzung des Oxalates entsteht ein regelmässiger Strom von Kohlenoxyd, der durch Kohlendioxyd, Wasserdampf und geringe Mengen Luft verunreinigt ist, Verunreinigungen, die durch Evakuieren, kurz anhaltendes Entwickeln des Gases und durch nochmaliges Auspumpen beseitigt werden können. Hierauf leitet man über festes Kaliumhydroxyd und trocknet in üblicher Weise mit Kalziumchlorid und Phosphorpentoxyd.

Eigenschaften: Farbloses, geschmackloses und geruchloses Gas. Es ist in Wasser sehr wenig löslich. 1 Liter Wasser von 15° löst ungefähr 25 ccm Kohlenoxyd. Das verflüssigte Gas siedet bei —190°.

[1]) Ann. **98** (1856) 27; Proc. Roy. Soc. **62** (1899) 27.

[2]) Analyst **43** (1918) 88.

verbrennt mit Luft zu Kohlendioxyd und wird von einer Lösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure oder Ammoniak absorbiert. Das Gas ist ein starkes Gift. Luft mit geringem Kohlenoxydgehalt ruft schon heftige Kopfschmerzen hervor. Gegenmittel: Frische Luft, künstliche Atmung, Reiben der Haut, starker Kaffee und Kognak, überhaupt alkoholische Getränke.

Kohlendioxyd, CO_2.

Acidum carbonicum, Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid.

1. Aus Kalziumkarbonat und Salzsäure.

Im Kleinen geschieht die Darstellung des Kohlensäureanhydrides durch Uebergiessen eines kohlensauren Salzes mit einer Säure. Man bedient sich am einfachsten eines Kippschen Apparates, dessen untere Kugel mit nussgrossen Marmorstücken und dessen obere Kugel mit Salzsäure (1 Vol. konzentrierte Säure und 1 Vol. Wasser) beschickt ist. Um das Gas von Salzsäurespuren zu befreien und zu trocknen, leitet man es durch Wasser und konzentrierte Schwefelsäure. Benötigt man ganz luftfreie Kohlensäure, so müssen die Marmorstückchen einige Stunden mit Wasser ausgekocht und feucht in den Apparat eingefüllt werden. Die letzten Reste Sauerstoff lassen sich durch Ueberleiten über eine reduzierte, in einem Verbrennungsrohr erhitzte Spirale von Kupferdrahtnetz entfernen.

2. Durch Erhitzen von Natriumbikarbonat.

Einen regelmässigen und reinen Strom von Kohlendioxyd erhält man beim Erhitzen von reinem, umkristallisierten Natriumbikarbonat im Vakuum. Man schreitet mit dem Erhitzen des einseitig geschlossenen, von einem Drahtnetz umgebenen Verbrennungsrohres vom geschlossenen Ende an vor, so dass die vorderen Schichten des Natriumbikarbonates das entstehende Wasser aufnehmen. Das Gas kann nach dem Trocknen mittels reiner konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd durch Abkühlen mit flüssiger Luft in den festen Zustand und zur Entfernung von Luftspuren mehrmals fraktioniert werden[1]).

3. Aus Stahlflaschenkohlensäure[2]).

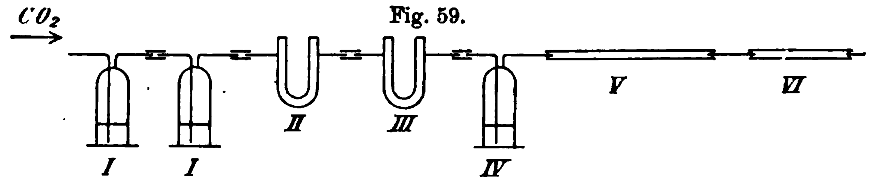
Die Stahlflaschenkohlensäure ist meistens sehr rein (98—99 %). Die Verunreinigungen bestehen aus Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd, nur selten sind Spuren von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd vorhanden.

Die beste Reinigung (Fig. 59) wird erzielt, wenn man das Gas zuerst durch zwei Waschflaschen mit Chromoazetat, dann zur Absorption der Säuredämpfe durch ein mit Kaliumbikarbonatstückchen gefülltes U-Rohr leitet und mittels Schwefelsäure trocknet; die letzten Reste des Sauer-

[1]) S. a. Bradley u. Hale, J. Am. Chem. Soc. **30** (1908) 1090; C.-B. 1908, II, 936.
[2]) Moser, Z. anorg. u. allgem. Chem. **110** (1920) 125.

stoffes werden durch Ueberleiten über glühendes Kupfer oder blankes Kupferdrahtnetz in 40 cm langer Schicht entfernt, was bei einer Gasgeschwindigkeit, die nicht grösser als 10 Liter in der Stunde ist, vollkommen gelingt. Will man das Vorhandensein von Kohlenoxyd berücksichtigen, so oxydiert man dasselbe durch pulveriges, auf Asbest haftendes Kupferoxyd, das ebenfalls auf dunkle Rotglut, in einem weiten Verbrennungsrohre erhitzt wird. Spuren von Schwefelwasserstoff werden schon

Fig. 59.



Stahlflaschenkohlensäure. Angenommene Verunreinigungen: Sauerstoff, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff. I. Chromazetat oder Titantrichlorid. II. Kaliumbikarbonat in kleinen Stücken. III. Kupfervitriolbimsstein. IV. Konz. Schwefelsäure. V. Kupferasbest, erhitzt auf etwa 700°. VI. Kupferoxydasbest, auf etwa 700—800°.

durch das Kaliumbikarbonat zurückgehalten, man kann aber auch noch ein mit Kupfervitriolbimsstein beschicktes U-Rohr anwenden, Schwefelwasserstoff wird durch eine neutrale Normalpermanganatlösung vorher oxydiert.

Sperrflüssigkeit ist ausgekochtes, mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser, konzentrierte Schwefelsäure oder Quecksilber.

Eigenschaften: Farbloses, nicht brennbares Gas. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,9768 g. Die kritische Temperatur ist 31,0°.

Das Gas ist in Wasser ziemlich reichlich löslich. Bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur löst 1 Vol. Wasser rund 1 Vol. Kohlendioxyd.

Spannkraft des verflüssigten Kohlendioxydes bei verschiedenen Temperaturen:

1 [1]		2 [2]	
Temp. in C°	Spannkraft in Atm.	Temp. in C°	Spannkraft in Atm.
— 59,4	4,6	— 20	23,6
— 48,8	7,7	— 15	25,3
— 36,6	12,5	— 10	27,6
— 30,5	15,4	0	36,0
— 26,1	17,8	+ 6,3	42,0
— 20,0	21,5	+ 10,0	46,0
— 15,0	24,7	+ 15,5	52,0
— 12,2	26,8	+ 10,0	57,0
— 9,4	29,1	+ 23,5	63,0
— 5,0	33,1	+ 27,0	68,0
— 0,0	38,5	+ 30,7	74,0
—	—	+ 34,5	80,0

[1]) Faraday.

[2]) Mareska und Donny.

Tabelle der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen:
1 Liter Wasser absorbiert bei 760 mm n Liter CO_2 (von 0° und 760 mm Druck)

Temp. in C°	Liter CO_2	Temp. in C°	Liter CO_2	Temp. in C°	Liter CO_2
0	1,7967	7	1,3339	14	1,0321
1	1,7207	8	1,2809	15	1,0020
2	1,6481	9	1,2311	16	0,9753
3	1,5787	10	1,1847	17	0,9519
4	1,5126	11	1,1416	18	0,9318
5	1,4497	12	1,1018	19	0,9150
6	1,3901	13	1,0653	20	0,9014

Löslichkeit in Wasser nach Bohr und Bock [1]):

Temp.	Absorptions-koeffizient	100 g Wasser lösen g CO_2	Temp.	Absorptions-koeffizient	100 g Wasser lösen g CO_2
0°	1,713	0,3347	18°	0,928	0,1789
1	1,646	0,3214	19	0,902	0,1736
2	1,584	0,3091	20	0,878	0,1689
3	1,527	0,2979	21	0,854	0.1641
4	1,473	0,2872	22	0,829	0,1591
5	1,424	0,2774	23	0,804	0,1541
6	1,377	0,2681	24	0,781	0,1494
7	1,331	0,2590	25	0,759	0,1450
8	1,282	0,2494	26	0,738	0,1407
9	1,237	0,2404	27	0,718	0,1367
10	1,194	0,2319	28	0,699	0,1328
11	1,154	0,2240	29	0,682	0,1293
12	1,117	0,2166	30	0,665	0,1259
13	1,083	0,2099	35	0,592	0,1106
14	1,050	0,2033	40	0,530	0,0974
15	1,019	0,1971	45	0,479	0,0862
16	0,985	0,1904	50	0,436	0,0762
17	0,956	0,1845	60	0,359	0,0577

Löslichkeit in 99proz. Alkohol nach Bohr [2]):
1 Vol. Alkohol löst bei t° α Vol. CO_2.

t	α	t	α
45°	2,01	5°	3,69
40	2,20	0	4,44
35	2.41	— 5	5,01
30	2,57	— 10	5,75
25	2,76	— 15	6,59
20	2,98	— 20	7,51
15	3,25	— 25	8,75
10	3,57	— 27	38.41

[1]) Wied. Ann. **44** (1891) 318.
[2]) Ann. Phys. (4) **1** (1900) 244.

Kohlensäure-

Berechnet von L. Vanino

Gewichte eines Kubikzentimeters Kohlensäure in mg für einen

1 ccm Co_2 bei 0° und 760 mm 0,08995 . $\frac{44,005}{2}$ mg

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer 13—19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm, 4 mm ab 25° in

Barometer mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg
700	1,7353	1,7276	1,7199	1,7124	1,7047	1,6968	1,6884	1,6805	1,6722	1,6643	1,6567
702	1,7404	1,7326	1,7250	1,7175	1,7096	1,7014	1,6933	1,6854	1,6772	1,6690	1,6614
704	1,7451	1,7375	1,7298	1,7223	1,7146	1,7062	1,6983	1,6902	1,6820	1,6740	1,6662
706	1,7505	1,7426	1,7348	1,7274	1,7196	1,7111	1,7032	1,6952	1,6869	1,6790	1,6712
708	1,7553	1,7476	1,7399	1,7322	1,7246	1,7161	1,7081	1,7001	1,6917	1,6838	1,6761
710	1,7604	1,7527	1,7448	1,7373	1,7296	1,7212	1,7131	1,7050	1,6967	1,6887	1,6809
712	1,7655	1,7575	1,7498	1,7423	1,7345	1,7260	1,7177	1,7100	1,7016	1,6935	1,6858
714	1,7705	1,7626	1,7549	1,7472	1,7395	1,7311	1,7225	1,7149	1,7065	1,6983	1,6906
716	1,7756	1,7676	1,7597	1,7522	1,7444	1,7360	1,7275	1,7197	1,7113	1,7032	1,6955
718	1,7803	1,7727	1,7648	1,7573	1,7494	1,7408	1,7325	1,7245	1,7161	1,7080	1,7003
720	1,7855	1,7776	1,7699	1,7621	1,7543	1,7459	1,7376	1,7295	1,7211	1,7130	1,7052
722	1,7906	1,7826	1,7749	1,7672	1,7593	1,7507	1,7426	1,7344	1,7260	1,7180	1,7100
724	1,7956	1,7877	1,7798	1,7721	1,7642	1,7558	1,7474	1,7392	1,7309	1,7228	1,7148
726	1,8007	1,7927	1,7849	1,7771	1,7692	1,7607	1,7524	1,7442	1,7357	1,7276	1,7196
728	1,8056	1,7976	1,7897	1,7820	1,7741	1,7656	1,7575	1,7492	1,7406	1,7324	1,7245
730	1,8106	1,8026	1,7947	1,7870	1,7791	1,7705	1,7626	1,7540	1,7456	1,7373	1,7294
732	1,8156	1,8077	1,7998	1,7920	1,7840	1,7755	1,7672	1,7588	1,7505	1,7421	1,7342
734	1,8208	1,8127	1,8048	1,7970	1,7890	1,7804	1,7721	1,7639	1,7553	1,7470	1,7390
736	1,8257	1,8176	1,8097	1,8020	1,7939	1,7853	1,7771	1,7687	1,7602	1,7518	1,7441
738	1,8308	1,8226	1,8147	1,8069	1,7989	1,7903	1,7820	1,7736	1,7650	1,7566	1,7491
740	1,8359	1,8277	1,8198	1,8119	1,8039	1,7952	1,7868	1,7784	1,7699	1,7617	1,7538
742	1,8405	1,8328	1,8247	1,8169	1,8088	1,8002	1,7918	1,7835	1,7748	1,7666	1,7586
744	1,8458	1,8376	1,8295	1,8218	1,8137	1,8051	1,7967	1,7883	1,7797	1,7714	1,7635
746	1,8508	1,8426	1,8347	1,8268	1,8187	1,8101	1,8016	1,7932	1,7846	1,7762	1,7683
748	1,8559	1,8477	1,8396	1,8317	1,8238	1,8149	1,8066	1,7982	1,7896	1,7811	1,7732
750	1,8610	1,8528	1,8446	1,8367	1,8286	1,8199	1,8114	1,8031	1,7945	1,7859	1,7780
752	1,8660	1,8577	1,8496	1,8417	1,8336	1,8248	1,8163	1,8079	1,7993	1,7909	1,7827
754	1,8710	1,8627	1,8546	1,8466	1,8385	1,8297	1,8213	1,8127	1,8041	1,7959	1,7876
756	1,8760	1,8678	1,8596	1,8517	1,8435	1,8347	1,8262	1,8178	1,8090	1,8007	1,7925
758	1,8810	1,8728	1,8647	1,8566	1,8484	1,8396	1,8310	1,8226	1,8138	1,8055	1,7973
760	1,8860	1,8777	1,8695	1,8616	1,8534	1,8446	1,8360	1,8275	1,8188	1,8103	1,8022
762	1,8911	1,8828	1,8746	1,8666	1,8583	1,8495	1,8410	1,8325	1,8237	1,8151	1,8070
764	1,8962	1,8878	1,8795	1,8715	1,8633	1,8544	1,8460	1,8374	1,8286	1,8200	1,8118
766	1,9012	1,8929	1,8845	1,8765	1,8682	1,8594	1,8508	1,8422	1,8334	1,8249	1,8167
768	1,9061	1,8977	1,8895	1,8814	1,8732	1,8643	1,8557	1,8471	1,8383	1,8299	1,8216
770	1,9111	1,9028	1,8946	1,8864	1,8781	1,8693	1,8607	1,8520	1,8433	1,8347	1,8264

Tabelle.

und A. Schinner.

Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur von 10—30°.

$$\left[\text{Werte von } \frac{(b-w)\ 0{,}08995}{760\ (1+0{,}00367\ t)}\ .\ 22{,}003\right].$$

Temperatur von 10—12° abgelesen wurde 1 mm, bei

Abzug zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0°.

21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	26° mg	27° mg	28° mg	29° mg	30° mg	Barometer mm
1,6477	1,6394	1,6308	1,6222	1,6134	1,6052	1,5958	1,5866	1,5775	1,5681	700
1,6526	1,6442	1,6356	1,6270	1,6182	1,6101	1,6006	1,5914	1,5822	1,5727	702
1,6574	1,6490	1,6405	1,6320	1,6229	1,6147	1,6052	1,5961	1,5868	1,5773	704
1,6622	1,6539	1,6451	1,6367	1,6277	1,6195	1,6101	1,6009	1,5915	1,5822	706
1,6671	1,6586	1,6499	1,6414	1,6325	1,6242	1,6148	1,6057	1,5967	1,5868	708
1,6719	1,6634	1,6548	1,6462	1,6372	1,6290	1,6193	1,6103	1,6009	1,5913	710
1,6768	1,6682	1,6596	1,6510	1,6420	1,6339	1,6242	1,6150	1,6057	1,5960	712
1,6816	1,6730	1,6645	1,6560	1,6469	1,6385	1,6290	1,6198	1,6103	1,6009	714
1,6864	1,6779	1,6693	1,6606	1,6515	1,6433	1,6337	1,6244	1,6150	1,6055	716
1,6913	1,6827	1,6741	1,6654	1,6563	1,6480	1,6385	1,6293	1,6198	1,6103	718
1,6963	1,6876	1,6787	1,6702	1,6612	1,6528	1,6431	1,6339	1,6244	1,6150	720
1,7012	1,6924	1,6836	1,6750	1,6660	1,6577	1,6480	1,6387	1,6293	1,6196	722
1,7060	1,6972	1,6884	1,6796	1,6706	1,6622	1,6526	1,6435	1,6339	1,6244	724
1,7109	1,7019	1,6933	1,6845	1,6755	1,6671	1,6574	1,6482	1,6385	1,6290	726
1,7159	1,7067	1,6981	1,6893	1,6803	1,6720	1,6622	1,6528	1,6433	1,6337	728
1,7206	1,7115	1,7030	1,6942	1,6850	1,6765	1,6669	1,6577	1,6480	1,6383	730
1,7255	1,7164	1,7076	1,6990	1,6897	1,6814	1,6717	1,6622	1,6528	1,6431	732
1,7301	1,7212	1,7124	1,7036	1,6946	1,6860	1,6764	1,6669	1,6574	1,6477	734
1,7349	1,7260	1,7172	1,7084	1,6992	1,6908	1,6812	1,6717	1,6622	1,6526	736
1,7397	1,7309	1,7221	1,7133	1,7040	1,6957	1,6858	1,6764	1,6669	1,6572	738
1,7445	1,7357	1,7269	1,7180	1,7089	1,7003	1,6906	1,6812	1,6715	1,6618	740
1,7494	1,7406	1,7318	1,7227	1,7135	1,7052	1,6952	1.6858	1,6764	1,6665	742
1,7542	1,7454	1,7364	1,7276	1,7184	1,7098	1,7001	1,6906	1,6810	1,6712	744
1,7591	1,7502	1,7412	1,7324	1,7232	1,7146	1,7047	1,6952	1,6856	1,6759	746
1,7639	1,7549	1,7461	1,7373	1,7279	1,7194	1,7095	1,7001	1,6904	1,6805	748
1,7687	1,7597	1,7509	1,7419	1,7326	1,7240	1,7142	1,7047	1,6950	1,6853	750
1,7736	1,7646	1,7558	1,7468	1,7375	1,7289	1,7190	1,7095	1,6999	1,6900	752
1,7784	1,7694	1,7604	1,7514	1,7421	1,7338	1,7236	1,7142	1,7045	1,6946	754
1,7833	1,7742	1,7655	1,7564	1,7470	1,7384	1,7284	1,7190	1,7094	1,6994	756
1,7881	1,7790	1,7701	1,7610	1,7518	1,7432	1,7331	1,7236	1,7141	1,7040	758
1,7927	1,7839	1,7749	1,7659	1,7564	1,7480	1,7380	1,7283	1,7186	1,7087	760
1,7976	1,7888	1,7797	1,7707	1,7612	1,7527	1,7426	1,7331	1,7234	1,7135	762
1,8024	1,7936	1,7846	1,7756	1,7661	1,7575	1,7474	1,7380	1,7281	1,7182	764
1,8072	1,7984	1,7892	1,7802	1,7709	1,7621	1,7522	1,7426	1,7326	1,7227	766
1,8121	1,8033	1,7941	1,7850	1,7756	1,7670	1,7571	1,7473	1,7375	1,7276	768
1,8169	1.8079	1,7989	1,7899	1,7804	1,7719	1,7617	1,7521	1,7421	1,7322	770

Kohlenoxychlorid, $COCl_2$.

Karbonylchlorid, Phosgen, Kohlenoxychlorid, Chlorkohlenoxyd.

1. Aus Tetrachlorkohlenstoff und rauchender Schwefelsäure.

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden nach H. Erdmann[1]) in einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden erhitzt; dazu lässt man aus einem Tropftrichter mit zur Spitze ausgezogenem Hals 120 ccm rauchende Schwefelsäure (80% freies SO_3 enthaltend) in der durch beistehende Zeichnung erläuterten Weise so zufliessen, dass jeder Tropfen des Anhydrides zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelkühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefäss herabfällt. Das in regelmässigem Strome entwickelte Phosgen wird in einer ganz aus Glas geblasenen Waschflasche mit wenig konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten, und in einer mit Kältemischung umgebenen Hofmannschen Vorlage verdichtet. Die Waschflasche erwärmt sich leicht etwas, so dass man sie zweckmässig in ein Becherglas mit kaltem Wasser einstellt. Bei den Verbindungen muss Glas auf Glas stossen; die Dichtungen stellt man am besten durch Gummischlauchstücke her. Das Phosgen verdichtet sich sehr leicht, da es mit keinerlei anderen Gasen verunreinigt ist. Wenn die ganze Menge rauchende Schwefelsäure eingetropft ist und die Gasentwicklung nachlässt, erhitzt man den Rundkolben noch 5 Minuten auf freier Flamme zum Sieden, um das gelöste Phosgen auszutreiben. Das rohe Kohlenoxychlorid, welches in einer Ausbeute von gegen 90% der Theorie erhalten wird, rektifiziert man, indem man das Siedegefäss mit der Hand erwärmt, das gasförmige Phosgen nochmals durch Schwefelsäure streichen lässt und in einer Kältemischung wieder kondensiert. Ein wenig Tetrachlorkohlenstoff und Pyrosulfurylchlorid, die das rohe Phosgen verunreinigen, bleiben bei der Rektifikation zurück.

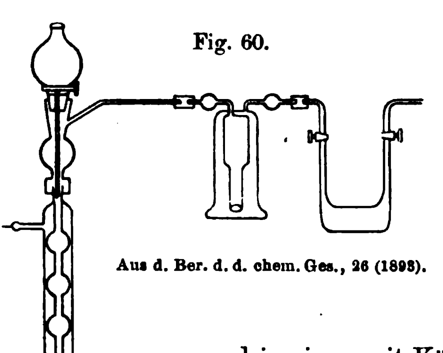


Fig. 60.

Aus d. Ber. d. d. chem. Ges., 26 (1893).

---

[1]) Ber. **26** (1893) 1993.

2. Aus dem verflüssigten Phosgen (Handelsprodukt).

Dieses enthält meist reines Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasser und Luft. Durch Ausströmenlassen eines grösseren Anteiles von Phosgen (Vorsicht!) verflüchtigen sich die weit flüchtigeren Verunreinigungen. Das Gas wird durch konzentrierte Schwefelsäure und durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eigenschaften: Farbloses, giftiges Gas. Verflüssigtes Phosgen siedet bei 8,2° unter 756 mm Druck. Der Erstarrungspunkt liegt bei —118°. In Wasser ist Phosgen wenig löslich, in Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Benzol dagegen reichlich. Die zirka 30proz. Lösung in Toluol bildet ein Handelsprodukt. Nach dem Einatmen ganz geringer Mengen Karbonylchlorid werden feinere Geschmacksempfindungen auf einige Zeit vernichtet. Selbst in verhältnismässig geringen Dosen ist es ein sehr heftig wirkendes Gas und ruft Erstickungsbeschwerden hervor. Das beste Gegenmittel ist der Aethylalkohol. Es genügt, ein stark mit Aethylalkohol getränktes Taschentuch unter die Nase zu halten, um einige Augenblicke in eine mit Kohlenoxychlorid erfüllte Atmosphäre treten zu können[1]).

Schwefelkohlenstoff, CS_2.

Carboneum sulfuratum, Carbonsulfid, Kohlenstoffdisulfid.

Schwefelkohlenstoff ist ein technisches Produkt, das sich im kleinen nicht rationell darstellen lässt.

Reinigung des Schwefelkohlenstoffes.

Das käufliche Produkt ist stets mehr oder weniger verunreinigt. Die Reinigung lässt sich zweckmässig nach Sidot[2]) in folgender Weise ausführen: Man schüttelt nicht zu grosse Quantitäten der Flüssigkeit mit ziemlich beträchtlichen Quecksilbermengen in einer nur zur Hälfte angefüllten Flasche so lange, bis der den Verunreinigungen eigene unangenehme Geruch verschwunden ist. Dann dekantiert man und unterwirft die trübe Flüssigkeit einer langsamen Destillation.

Um vollständig trockenen, reinen Schwefelkohlenstoff zu erhalten, verfährt man nach Unruh folgendermassen: Man schüttelt 500 bis 700 ccm des Präparates mit 6—8 ccm reinem trockenen Quecksilber und mit porösem grobkörnigen Chlorkalzium, filtriert und destilliert unter Vorschaltung eines senkrecht angeordneten Kugelkühlers im Dunkeln. Dies wird so oft wiederholt, bis sich kein schwarzes Quecksilbersulfid mehr bildet. Bei jeder Destillation wird der niedriger siedende, etwas

[1]) Dr. Arthur Stähler, Handb. der chem. Arbeitsmethoden, 4. B. (1916) 118.

[2]) Compt. rend. 69 1303; siehe auch Arctowski, Z. anorg. Chem. 6 (1894) 257.

wasserhaltige Vorlauf (15—20%) und der höher siedende Nachlauf (10—15%) — letzterer, sobald der Schwefelkohlenstoff im Destillierkolben sich gelblich färbt — gesondert aufgefangen, mit dem ungereinigten Schwefelkohlenstoff vereinigt und in derselben Weise noch mehrmals gereinigt.

Da auch der gereinigte Schwefelkohlenstoff — sogar bei Abschluss von Licht und Luft — nicht längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann, ist es zweckmässig, das reine Präparat bei Bedarf stets frisch darzustellen.

Eigenschaften[1]: Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,2661 bei 20° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur). Sdp. 47,9° bei 756 mm Druck. Erstarrt bei etwa —116° und wird bei 110° wieder flüssig. Vollständig frisch bereitet, zeigt er ätherartigen, nicht unangenehmen Geruch; nach längerem Aufbewahren, zumal bei Gegenwart von Wasser, riecht er äusserst widerlich. Der Geschmack ist scharf, kühlend, aromatisch. Die Dämpfe, längere Zeit eingeatmet, wirken abschwächend auf alle Körper- und Geisteskräfte, zumal das Gedächtnis. Als Gegenmittel sind Natriumbikarbonat und Eisenkarbonat in Lösung vorgeschlagen worden.

Wasser löst nur etwa $^1/_{1000}$ seines Gewichtes Schwefelkohlenstoff. Die Löslichkeit in Weingeist zeigt folgende Tabelle (Tuchschmidt und Follenius):

Gewichtsprozente des Weingeistes	10 ccm Weingeist lösen Schwefelkohlenstoff
98,5	18,20
98,15	13,20
96,95	10,00
93,54	7,00
91,37	5,00
84,12	3,00
76,02	2,00
48,40	0,20
47,90	0,00

Mit absolutem Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen ist er in jedem Verhältnis mischbar.

Aufzubewahren ist Schwefelkohlenstoff vor Sonnenlicht geschützt. Der Dampf des Schwefelkohlenstoffes wird von Jod und Paraffin, auch von einer Lösung von Brom in Bromkalium und sehr vollständig von Leinsamenöl absorbiert, wenn man dasselbe auf der Oberfläche einer Glasröhre ausbreitet.

---

[1]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp., 1893.

Prüfung.

Rückstand. Beim Verdunsten von 50 ccm Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Gelöster Schwefel. Beim Durchschütteln mit trockenem Quecksilber in einem trockenen Gefäss darf letzteres sich nicht mit einer dunklen pulverigen Haut überziehen.

Schwefelwasserstoff. Schüttelt man Bleikarbonat mit Schwefelkohlenstoff, so darf es sich nicht bräunen.

Schweflige Säure und Schwefelsäure. Reagiert Schwefelkohlenstoff, mit Wasser angeschüttelt, sauer, so ist schweflige Säure bzw. Schwefelsäure vorhanden.

Kohlenoxysulfid, COS.

Kohlenoxysulfid lässt sich in folgender Weise nach der Methode von Klason[1]) darstellen: Man verdünnt 2080 g konzentrierte reine Schwefelsäure mit 1000 ccm Wasser und bringt sie nach dem Erkalten mit 200 ccm einer wässerigen gesättigten Rhodanammonlösung (138 g Rhodanammonium enthaltend) in einem 5-Liter-Kolben zusammen. Man erhält dann eine ganz gleichmässige Gasentwicklung, wenn man die Mischung im Wasserbade erhitzt. Man erwärmt das Wasserbad zweckmässig im Anfang auf 42° und kühlt es, sobald die Entwicklung in Gang gekommen ist, wieder auf 20° ab. Lässt der so entstehende Gasstrom nach, so erhöht man die Temperatur langsam bis auf etwa 35°. Bei höherer Temperatur entwickelt sich ein stark mit Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff verunreinigtes Gas. Das gebildete Rohgas enthält neben Kohlenoxysulfid grosse Quantitäten von Schwefelwasserstoff, Zyanwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und anderen Zersetzungsprodukten des Rhodanammoniums. Man reinigt es, indem man es durch zwei Waschflaschen mit Kalilauge (1 Teil Kaliumhydroxyd auf 2 Teile Wasser), eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und schliesslich durch etwas Triäthylphosphin leitet und in einem Gasometer über Wasser auffängt.

Das derartig dargestellte und aufbewahrte Gas zersetzt sich in kurzer Zeit. Um es ganz rein und unzersetzt haltbar zu gewinnen, kann man eine von W. Hempel[2]) stammende Modifikation der Reinigung anwenden, nach welcher an Stelle des reinen Triäthylphosphins als Waschflüssigkeit eine Mischung von 1 Teil Triäthylphosphin, 9 Teilen Pyridin und 10 Teilen Nitrobenzol benutzt, die gasförmig mitgeführten

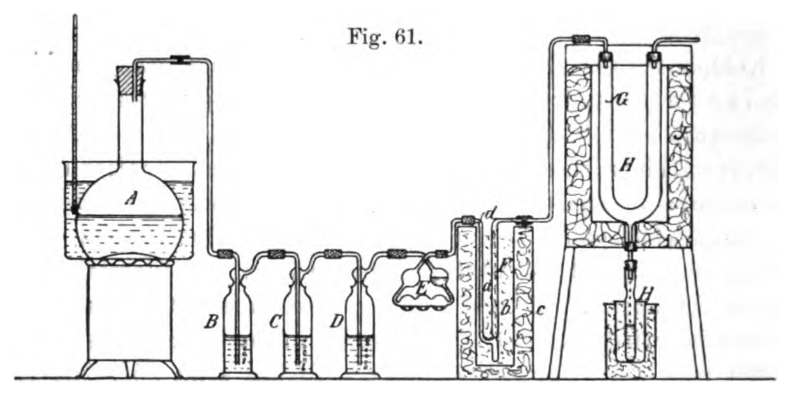
[1]) J. prakt. Chem. (2) **36** (1887) 64.

[2]) Z. angew. Chem. **14** (1901) 865; s. a. Stock & Kuss, Ber. **50** (1917) 159; **25** (1919) 672.

Dämpfe dieser Flüssigkeiten durch Abkühlung auf etwa — 10 bis — 20° entfernt werden und zur Beseitigung schwer kondensierbarer Gase (besonders Stickstoff und Sauerstoff) das Kohlenoxysulfid zur Flüssigkeit kondensiert wird.

Nach Hempel benutzt man zur Ausführung der Klasonschen Darstellungsmethode und der Hempelschen Reinigungsmethode die in der Abbildung 61 wiedergegebene Apparatur. A ist der in einem Wasserbade stehende 5-Liter-Kolben, B und C sind die mit Kalilauge gefüllten Waschflaschen, D ist eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche, E ein Liebigscher Kaliapparat, der mit dem Triäthylphosphin, Pyridin und Nitrobenzol gefüllt ist, F der Kühler zur Abscheidung der Dämpfe der drei vorgenannten organischen Flüssigkeiten.

Fig. 61.



Aus Z. f. ang. Chem. 1901.

Dieser Kühler besteht aus einem eigentlichen Kühlapparat a, dem Blechgefäss b und dem Holzkasten c. Der Kühler a ist in der Weise hergestellt, dass an ein etwa 1 cm weites mit Glassplittern gefülltes Glasrohr ein Zuleitungsrohr d angeschmolzen ist; er steckt in einer Mischung von gestossenem Eis und Kochsalz, die sich in dem Blechgefäss b befindet. Das Blechgefäss C ist, in gereinigte Schafwolle eingepackt, in dem Holzkasten c befestigt. Das durch die Waschflüssigkeiten vollständig gereinigte Kohlenoxysulfid tritt zum Zweck der Verflüssigung in das mit fester Kohlensäure und Aether gekühlte U-förmige Rohr G, welches sich in einer aus Zinkblech hergestellten Büchse H befindet. Auch dieses Zinkblechgefäss ist in einem Holzkasten befestigt und mit reiner Schafwolle vor dem Zutritt von Wärme isoliert.

Das kondensierte Kohlenoxysulfid wird in einer gewöhnlichen Einschmelzröhre aufgefangen, die in einem mit etwas fester Kohlensäure und Aether gekühlten Becherglase steht, welches, von Wolle umgeben, in einem zweiten etwas grösseren Becherglase steckt.

Nach den Arbeiten von Mitzek[1]) wird Kohlenoxysulfid ziemlich schnell von Kaliumhydroxyd absorbiert. Es ist daher nach Ansicht genannten Autors zweckmässiger, die Reaktionsprodukte in einer stark abgekühlten Vorlage (Aetherkohlensäuremischung) zu kondensieren und mehrere Male fraktioniert zu destillieren, wobei das Kohlendioxyd mit den Anfangsprodukten, Zyanwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Ameisensäure mit den Endprodukten entweicht. Das Gas wird schliesslich mit konzentrierter Schwefelsäure, eventuell Chlorkalzium getrocknet.

Eigenschaften: Reines Kohlenoxysulfidgas besitzt nur ganz schwachen Geruch. Es zerfällt bei 300° in Kohlenoxyd und Schwefel. An der Luft verbrennt es mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Schwefeldioxyd. Der Siedepunkt des verflüssigten Gases liegt bei — 47,5°. 1 ccm Wasser löst bei 13,5° und 756 mm Druck 0,8 ccm des Gases. Mischungen von Luft und Kohlenoxysulfidgas sind explosiv, wenn in 100 Vol. der Mischung zwischen 11,9 und 26,5 Vol.-Prozent Kohlenoxysulfid enthalten sind. 1 Liter wiegt 2,721 g. Es wirkt stark auf das Nervensystem; schon das Einatmen geringer Quantitäten verursacht einen eingenommenen Kopf.

Silizium, Si.

I. Amorphes.

Amorphes Silizium lässt sich nach der Methode von Hempel und Haasy[2]) durch Einwirkung von Natrium auf Siliziumfluorid bei 400—500° erhalten. Die Reaktion ist dabei so heftig, dass der Apparat eine Einrichtung haben muss, die verhindert, dass durch das Verschwinden des Siliziumfluorides eingesogene Luft mit Natrium in Berührung kommen kann. Zu diesem Zwecke führt man die Reaktion am besten in einem tiefen, gusseisernen Tiegel aus, der so eingerichtet ist, wie die Figur 62 zeigt.

Zum Entwickeln des Siliziumfluorides dient ein Glasballon A oder ein gusseiserner Topf mit aufgeschliffenem Deckel von 5—6 Liter Inhalt, welcher in einem Sandbade auf einem gewöhnlichen Gasofen steht. Zur Entwicklung des Fluorsiliziums wird am besten ein Gemisch von 750 g Flußspat, 1125 g getrocknetem weissen Sand und 1500 g roher konzentierter Schwefelsäure verwendet. Diese Mischung gibt einen starken Gasstrom. Man ist nur genötigt, am Anfang das Sandbad etwas anzuwärmen, dann bleibt die Entwicklung 3—4 Stunden nahezu konstant.

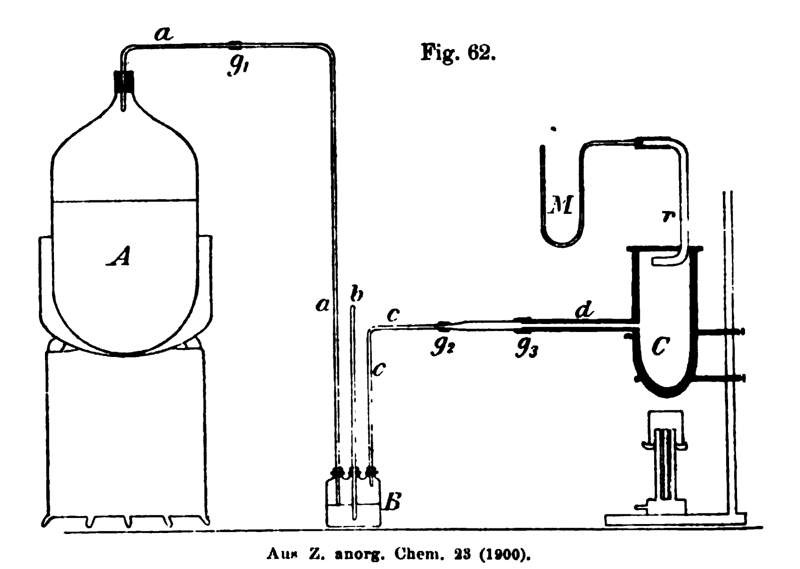
[1]) Journ. f. Gasbeleucht. **46** (1902) 26.

[2]) Z. anorg. Chem. **23** (1900) 33.

Von A gelangt das Gas durch die Glasröhre a in die Woulffsche Flasche B. In B ist nur soviel Schwefelsäure, dass a ganz wenig in dieselbe hineinragt, b ist Druckmesser, um während der Operation eingetretene Verstopfung oder Undichtigkeit anzuzeigen. Aus der Woulffschen Flasche geht das Fluorsilizium durch die rechtwinklig gebogene Glasröhre weiter in den Eisentiegel C. Der Tiegel ist 21 cm hoch und hat 8 cm obere lichte Weite. 12 cm über dem Boden ist ein Eisenrohr d eingeschraubt. Durch den Deckel führt ein doppelt gebogenes Eisenrohr.

Die Dimensionen des Tiegels gestatten gerade, das Reaktionsgemisch von 100 g Natrium als Ausgangsmaterial zu fassen. Das in den Tiegel eingeschraubte fingerdicke Eisenrohr d hat eine Länge von 18 cm.

Fig. 62.



Aus Z. anorg. Chem. 23 (1900).

Sie ist so ausprobiert, dass beim Erhitzen des Tiegels C die am Ende der Röhre angebrachte Gummiverbindung g_3 nicht mehr Gefahr läuft, anzubrennen. Die Länge des in den Deckel eingeschraubten Eisenrohres r bis zum rechten Winkel ist 21 cm. Der innere Durchmesser dieser Röhre beträgt 1,2 cm.

Im Manometer M, das aus einer gewöhnlichen, nicht zu engen, U-förmig gebogenen Glasröhre besteht, befindet sich als Sperrflüssigkeit Petroleum, welches über Natrium gestanden hat; aber nur so viel, dass gerade der hydraulische Abschluss erreicht ist.

Bei g_1, g_2, g_3 sind Gummiverbindungen, um die Zusammensetzung des Apparates zu erleichtern.

Ist der Apparat zusammengesetzt, so bringt man in den Ballon die angegebene, gewogene Menge Schwefelsäure und dann erst das gut

durchgearbeitete Gemenge von Flußspat und Sand, weil andernfalls das Gemisch von Sand und Flußspat an den Ballonwänden ankleben würde. Nach dem Eintragen desselben wird der Ballon einige Male kräftig durchgeschüttelt und mit der Woulffschen Flasche in Verbindung gebracht. Die Gasentwicklung beginnt sofort und wird durch Anwärmen zu einer lebhaften gesteigert. Zu gleicher Zeit erhitzt man mit einem Bunsenvierbrenner den Eisentiegel C mit aufgesetztem Deckel, aber noch ohne Sperrflüssigkeit im Manometer, um die Eisengefässe ganz trocken zu bekommen. Sobald sich weisse Dämpfe im Manometer zeigen, bringt man die Sperrflüssigkeit in dasselbe und wartet, bis die Dämpfe ganz dicht austreten. Inzwischen ist der Tiegel C so heiss, dass er am Boden schwach glüht. Ist dieser Punkt erreicht, so hebt man auf kurze Zeit den Deckel, wirft von den vorher abgewogenen 100 g Natrium ein Stückchen von 1 g rasch hinein und schliesst wieder. Nach ungefähr 1—2 Minuten zeigt das Manometer Unterdruck. Nun muss man warten, bis sich wieder Ueberdruck eingestellt und beim Manometer dichte weisse Dämpfe austreten. Dann wirft man wieder ein Stückchen Natrium hinein usw. Je voller der Tiegel, um so länger dauert es, bis Reaktion eintritt, so dass man im ganzen zur Umsetzung von 100 g Natrium vom ersten Einwurf an gerechnet rund 3 Stunden braucht.

Nach dem letzten Eintragen lässt man im Siliziumfluoridstrom erkalten, bis der Tiegel C Zimmertemperatur angenommen hat, was 2—3 Stunden dauert. Aus dem kalten Tiegel stösst man das dunkelbraun aussehende, stark nach Fluorsilizium riechende, poröse Reaktionsprodukt mit einem Steinmeissel heraus, pulvert es rasch ganz grob in einer Porzellanreibeschale und bringt es in eine trockene, vorher gewogene Büchse.

Das Reaktionsprodukt enthält Silizium, Natriumfluorid und viel Natriumsilikofluorid; letzteres ist so schwer löslich, dass es nicht möglich ist, direkt aus dem Reaktionsgemisch durch Kochen mit Wasser oder Säuren Silizium zu isolieren. Am zweckmässigsten schmilzt man das Reaktionsgemisch deshalb mit soviel Natrium und Aluminium zusammen, dass das Natrium gerade genügt, um das vorhandene Natriumsilikofluorid zu Natrium und Silizium umzusetzen und das Aluminium ausreicht, um die Gesamtmenge des Siliziums zu lösen. Man verfährt folgendermassen:

Zunächst berechnet man, wieviel Natrium zur Zersetzung des absorbierten Silikofluorides dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden muss. Ist man z. B. von 100 g Natrium ausgegangen, so muss das, was das Reaktionsgemisch mehr als 213 g wiegt, als $SiFl_4$ (vorhanden als Na_2SiFl_6) in Rechnung gesetzt werden ($SiFl_4 + 4Na = Si + 4NaFl$).

Will man reaktionsfähiges, amorphes Silizium darstellen, so nimmt man soviel Aluminium, dass die entstehende Silizium-Aluminiumlegierung

15 bis höchstens 16,5% Silizium enthält; macht man die Legierung in bezug auf das Silizium höherprozentig, so entsteht viel kristallisiertes, weniger reaktionsfähiges Silizium. Das Aluminium wird am besten in Form ganz kleiner Schnitzel aus Aluminiumblech angewendet. Diese werden mit der gewogenen Menge Natrium, das ebenfalls in kleine Stücke geschnitten ist, gemischt. Die so vorbereitete Masse bringt man portionsweise in einen hellrotglühenden hessischen Tiegel, in welchem sich schon eine kleine Menge von geschmolzenem Aluminium befindet. Den Ofen füllt man soweit mit Holzkohlen und Koks an, dass der Tiegel bis zum oberen Rande sich in der Glut befindet.

Zum Eintragen hebt man auf kurze Zeit den Deckel, wirft von dem Gemisch einen Blechlöffel voll hinein, schliesst wieder rasch und wartet, bis die Reaktion, die man deutlich hören kann, vorüber ist, bevor man die nächste Portion hineinbringt usw. Wenn sich das gesamte Gemisch im Tiegel befindet, deckt man den Ofen gut zu, legt ev. noch etwas Koks nach und wartet, bis die Temperatur soweit gestiegen ist, dass grosse Natriumflammen aus dem Tiegel herausbrennen. Dann wird der Tiegel mit Hilfe einer grossen Zange aus dem Ofen herausgehoben, einige Male vorsichtig auf den Boden aufgeklopft, um die Trennung der metallischen Masse von der Schlacke zu vervollständigen und erkalten gelassen. Die dünnflüssige Schlacke ist sowohl während des Schmelzprozesses als auch beim Erkalten ein Schutz gegen das Verbrennen von Silizium.

Nach dem Erkalten muss der Tiegel zerschlagen und der Regulus sorgfältig mechanisch von der anhaftenden Schlacke getrennt werden, was keine Schwierigkeit bietet. Den Regulus löst man in Salzsäure (2 Vol. Wasser, 1 Vol. konzentrierte Salzsäure), das Aluminium geht in Lösung und das Silizium bleibt zurück. Man saugt ab, kocht noch einmal mit konzentrierter Salzsäure aus, saugt wieder ab, wäscht mit Wasser, bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist und trocknet bei 130°.

Das so dargestellte Silizium (Ausbeute 90—95%) enthält noch 3—4% Kieselsäure. Will man es ganz rein haben, so raucht man es mit Flußsäure ab, was allerdings die Ausbeute herabdrückt.

Der zur Darstellung des Siliziumfluorides dienende Glasballon kann 3—4mal benutzt werden, wenn er sofort nach Beendigung des Versuches mit Wasser gereinigt wird. Andernfalls erstarrt die Masse in ihm und lässt sich nicht mehr entfernen.

Wenn die Operation in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt wird, so hat man nicht im mindesten unter dem Fluorsiliziumgeruch zu leiden.

E i g e n s c h a f t e n : Das nach obigem Verfahren zuerst erhältliche Silizium (mit 3—4% Kieselsäure) ist ein graublaues Pulver. Das mit Flußsäure gereinigte ist braun; es verbrennt schon bei gelindem Erhitzen an der Luft zu Kieselsäure.

II. Kristallisiertes Silizium.

Nach einer Vorschrift von Gattermann[1]) gestaltet sich die Darstellung folgendermassen: 10 g Magnesiumpulver werden mit 40 g gepulvertem und gut getrocknetem Quarzsand innig vermischt und in ein nicht zu dünnwandiges Reagenzrohr von 2—3 cm Weite und ca. 15 cm Länge eingefüllt. Dieses wird dann in eine bewegliche Klammer eingespannt und, nachdem es seiner ganzen Länge nach in einer mässig starken Gebläseflamme vorgewärmt worden ist, an seinem unteren Ende mit der Stichflamme kräftig erhitzt, wodurch dann die Reduktion in einer Strecke von etwa 2 cm Länge unter Erglühen der Reaktionsmasse eintritt. Man fährt von unten nach oben herauf unter stetem Drehen des Reagenzglases mit dem Erhitzen fort, und es gelingt so in wenigen Minuten, die Kieselsäure zu reduzieren. (Zum Schlusse der Reaktion findet gewöhnlich eine schwache Explosion statt, welche sich daraus erklärt, dass die Reagentien stets Spuren von Feuchtigkeit enthalten. Diese wird durch das Magnesium zersetzt, wobei sich Wasserstoff entwickelt, welcher mit der Luft Knallgas bildet.) Das Reaktionsprodukt stellt eine grauschwarze, stellenweise bläulich gefärbte, ungeschmolzene Masse dar, die sich leicht aus dem Reagenzrohr entfernen und pulvern lässt. (Die Trümmer der Reagenzröhre, welche im Innern mit Siliziummagnesium überzogen sind, übergiesst man sofort mit Salzsäure, damit dieselben in der sauren Atmosphäre des Laboratoriums nicht zur ungelegenen Zeit selbstentzündlichen Siliziumwasserstoff entwickeln). Aus dem so gewonnenen Reaktionsgemische erhält man kristallisiertes Silizium, wenn man die Substanz in einen Tiegel bringt, einige Stücke Zink hineindrückt und, nachdem man den Tiegel zunächst mit Lehm verschlossen hat, in einem mässigen Kohlenfeuer nicht über den Siedepunkt des Zinks erhitzt. Beim Auflösen des Zinks in verdünnter Salzsäure hinterbleiben die schönen, stahlblauen Nadeln des kristallisierten Siliziums.

Verwendet man zur Reduktion an Stelle des Quarzsandes gefällte Kieselsäure oder Infusorienerde, so ist der Reaktionsverlauf so heftig, dass das Reagenzrohr völlig deformiert und ein Teil des Reaktionsproduktes als blendende Feuergarbe aus dem Rohr herausgeschleudert wird. — Anwendung eines Ueberschusses von Magnesium führt zu Siliziummagnesium, Mg_2Si (s. unter Siliziumwasserstoff).

Eigenschaften: Dunkle, metallglänzende Kristalle. Verbrennt nicht beim Erhitzen an der Luft.

---

[1]) Ber. **22** (1889) 187; s. auch K. A. Kühne, D. R. P. Nr. 147871; C.B. 1904. I, 64; Z. anorg. Chem. **99** (1917) 123.

Siliziumwasserstoffe.

Silikomethan, SiH_4.

Gewöhnlicher Siliziumwasserstoff, Monosilan.

1. Man stellt nach Gattermann[1]) ein Gemisch von 5 g fein gepulvertem und getrocknetem Quarzsand und 8 g Magnesiumpulver her und erhitzt die Mischung vor dem Gebläse. Es tritt unter intensiver Lichterscheinung (teilweises Verspritzen der Masse) die Reduktion der Kieselsäure und Bildung von Magnesiumsilizium, Mg_2Si, ein; man erhält ein bläuliches, halbgeschmolzenes Reaktionsprodukt. Aus dieser Substanz lässt sich Silikomethan (gemengt mit Wasserstoff und selbstentzündlichem Siliziumwasserstoff) nach Arendt[2]) auf folgende Weise entwickeln: Man stösst das Magnesiumsilizium zu grobem Pulver und bringt es in ein kleines Pulverglas, durch dessen Stopfen eine weite Gasableitungsröhre und eine bis fast auf den Boden reichende Trichterröhre gehen. Erstere taucht in eine Schale mit Wasser. Zur Entfernung der Luft, welche Explosion verursachen würde, wird das Gefäss vollständig mit ausgekochtem Wasser gefüllt, so dass das überschüssige Wasser durch die Gasleitungsröhre wieder abfliesst. Dann wird etwas konzentrierte Salzsäure eingegossen. Es beginnt sofort eine lebhafte Entwicklung von Siliziumwasserstoff und freiem Wasserstoff, und die austretenden Gasblasen entzünden sich unter Verpuffung und Bildung weisser Rauchringe.

Fig. 63.



Aus H. Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem. 1910.

2. Nach einem Verfahren von Wöhler[3]) lässt sich Siliziummethan (ebenfalls gemischt mit Wasserstoff und selbstentzündlichem Siliziumwasserstoff) in folgender Weise darstellen: In einer heissen Reibschale werden 40 g wasserfreies Magnesiumchlorid, 35 g gut getrocknetes Kieselfluornatrium und 10 g getrocknetes Natriumchlorid zusammen zu einem feinen Pulver verrieben und dasselbe in ein erwärmtes, verschliessbares Glas geschüttet, in dem es mit 20 g möglichst fein zerschnittenem Natriummetall geschüttelt wird. Hierauf wird das Gemisch in einen zur vollen Glut erhitzten, hessischen Tiegel gegeben und dieser bedeckt weiter erhitzt. Ist die Reaktion — die sich durch wiederholtes, prasselndes

[1]) Ber. **22** (1889) 187; s. auch Heumann-Kühling, Anleitung zum Experimentieren, 3. Aufl. (1904), S. 510; Ber. **38** (1905) 2222.

[2]) Technik der anorg. Experimentalchemie, 1910, S. 869.

[3]) Ann. **106** (1858) 56; **107** (1858) 112; **137** (1866) 369.

Geräusch bemerklich macht — beendet und zeigen sich nicht mehr die Flammen des brennenden Natriums, so nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und lässt erkalten. Aus dem zerschlagenen Tiegel erhält man eine geschmolzene grauschwarze Masse, die mit metallglänzenden, dunkel eisenschwarzen Blättchen und Kügelchen erfüllt ist.

Die in obiger Weise erhaltene, geschmolzene Masse wird gröblich gepulvert und in ein Gasentwicklungsgefäss geschüttet, das völlig mit ausgekochtem Wasser gefüllt wird; hierauf wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, der eine bis auf den Boden reichende Trichterröhre und ein kurzes, sehr weites Gasableitungsrohr trägt, welches derart in die pneumatische Wanne unter Wasser gebracht wird, dass auch die Röhre völlig mit Wasser gefüllt ist und nirgends im Apparat eine Luftblase vorhanden ist. Dann fügt man vorsichtig (unter Vermeidung von Luftblasen) konzentrierte Salzsäure hinzu. Das stürmisch sich entwickelnde Gas wird in der üblichen Weise in einem mit Wasser gefüllten Zylinder aufgefangen. Ein sich entwickelnder Schaum geht mit über, setzt sich aber bald zu Boden. Will man das Gas trocknen und über Quecksilber auffangen, so sammelt man es zunächst über Wasser in einer mit Hahn versehenen Glocke. Der Hahn wird mit einer Chlorkalziumröhre verbunden und diese mit einer möglichst kurzen und engen Gasleitungsröhre. Oeffnet man den Hahn und senkt die Glocke im Wasser, so strömt das Gas aus und entzündet sich in der Röhre, entflammt dann an der Mündung und wird nun unter den mit Quecksilber gefüllten Zylinder in die Quecksilberwanne gebracht.

Werden die Operationen mit lufthaltigem Wasser ausgeführt, so bilden sich Nebel, und das Gas verliert seine Selbstentzündlichkeit.

Diese Vorschriften führen nach Stock und Somieski zu keiner einheitlichen Verbindung, sondern zu Gemischen von Mono-, Di-, Tri-, Tetrasilan usw., welche genannte Autoren in reinem Zustande isolierten. Wir müssen wegen des grossen Umfanges und der komplizierten Apparatur dieser Arbeiten auf das Original verweisen[1]).

3. Reines Silikomethan soll nach einer Methode von Friedel und Ladenburg[2]) durch Einwirkung von Natriummetall auf Silikoameisensäureäthylester erhalten. Man verfährt folgendermassen: Man bringt Silikochloroform in einen langhalsigen Kolben und lässt die nach der Gleichung:

$$SiCl_3H + 3C_2H_5OH = Si(OC_2H_5)_3H + 3HCl$$

erforderliche Menge ganz trockenen Alkohols zutropfen. Nach Beendigung der eintretenden Zersetzung erwärmt man gelinde und destilliert dann.

[1]) Ber. **49** (1916) 111—157, **50** (1917) 169.

[2]) Ann. **143** (1867) 123, s. Adwendowski u. Drozdowski, Anz. d. Akad. d. W. in Krakau 1911, Reihe A, 330; C.B. 1911, II, 1906.

Es gehen zuerst einige Tropfen Alkohol über; doch beginnt die eigentliche Destillation erst gegen 140°. Das Destillat wird neuerdings fraktioniert und der bei 134—137° übergehende Silikoameisensäureester gesondert aufgefangen.

5 g des Esters bringt man in ein mit Gasableitungsrohr verbundenes Röhrchen, wirft dazu einige Stückchen Natrium und erwärmt. Mit dem Auffangen des Gases wartet man, bis die Luft verdrängt ist; dann sammelt man das Gas in Röhren über Quecksilber. Auch diese Darstellungsweise soll zu keiner reinen Verbindung führen[1]).

Eigenschaften: Das nach 3. dargestellte Silikomethan ist ein farbloses, nicht selbstentzündliches Gas, das eine niedrige Entzündungstemperatur besitzt. Das nach 1. und 2. erhaltene unreine Gas verdankt seine Selbstentzündlichkeit Beimengungen von Silikoäthan, Si_2H_6.

Kieselsäure.

I. Anhydrische.

Siliziumdioxyd, Kieselsäureanhydrid, SiO_2.

Die Verbindung lässt sich darstellen durch Glühen von hydratischer Kieselsäure, welche aus Alkalisilikatlösung mit konzentrierter Salzsäure gefällt und sehr sorgfältig ausgewaschen worden ist.

Eigenschaften: Amorphes, weisses, rauh anzufühlendes, geschmackloses Pulver.

Bemerkung[2]): Das Pulvern von natürlichem Quarz oder Bergkristall lässt sich leicht dadurch ausführen, dass man das Mineral zum Glühen erhitzt und dann in Wasser wirft. Die genannten Mineralien sind fast reines Siliziumdioxyd; die ev. vorhandenen eisenhaltigen Stellen werden beim Glühen gelb und können daher erkannt und ausgeschieden werden. — Weisser Sand ist nach dem Digerieren mit Salzsäure oft sehr reines Siliziumdioxyd.

II. Hydratische.

Kieselsäure, Acidum silicicum.

Durch Fällen von Alkalisilikatlösungen mit Säuren erhält man Kieselsäure-Gallerten von verschiedenen Eigenschaften, je nach Zusammensetzung der Silikatlösung und Konzentration der angewandten Säure.

Jordis[3]) gibt für die Darstellung reiner hydratischer Kieselsäure folgende Vorschrift: Man fügt zu einer konzentrierten käuflichen Wasserglaslösung mit einem Gehalt von 25% SiO_2 konzentrierte Salzsäure. Es

[1]) Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Verlag F. Enke, Stuttgart.

[2]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp., 1893.

[3]) Z. anorg. Chem. **34** (1903) 457.

fällt dann ein weissliches, körniges Produkt aus, das nach Zusatz von etwa der Hälfte der auf das vorhandene Natron berechneten Säuremenge trocken erscheint, bei Zusatz des Restes aber wieder breiig wird. Die Masse ist durch vorhandenes Eisen zuweilen intensiv gelb gefärbt; sie lässt sich nutschen und durch wiederholte Behandlung mit starker Salzsäure leicht von Metallen usw. reinigen. Beim folgenden Auswaschen der Säure mit Wasser erleidet man Verluste; zugleich wird die Masse mehr oder weniger schleimig und lässt sich nur noch schwer nutschen. Am besten verreibt man daher das Produkt mit wenig Wasser in der Reibschale, um grössere Stücke zu zerteilen, bringt es dann in viel kaltes oder warmes Wasser und koliert nach längerem Digerieren. Wegen der weiteren Verarbeitung ist es unnötig, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion auszuwaschen; dagegen entwässert man eine Probe der Kieselgallerte und prüft, ob noch Eisen, Kalk Tonerde usw. nachweisbar sind. Das so erhaltene, vorgereinigte Produkt wird schliesslich auf dem Sand- oder Luftbade getrocknet und bildet das Ausgangsmaterial zur weiteren Verarbeitung.

Die vorgereinigte Kieselsäure wird nun in der berechneten Menge warmer Natronlauge (1 Mol. $NaOH$: 1 Mol. SiO_2) gelöst und auf 5—3% SiO_2-Gehalt verdünnt. Hierauf versetzt man die Lösung in einer Portion mit der auf das Alkali berechneten Menge Salzsäure in so viel Wasser, dass nach der Mischung die Lösung 3—1proz. an SiO_2 ist. Nach kürzerer oder längerer Zeit oder erst beim Erwärmen gelatiniert alsdann die Masse. Dieselbe wird gut durchgerührt oder geschüttelt und sogleich in ein Kolatorium gebracht. Dieses besteht aus einem mit Koliertuch zugebundenen Becherglas mit abgesprengtem Boden, welches mit der Gallerte so unter Wasser versenkt wird, dass diese davon bedeckt bleibt. In das Becherglas lässt man nun langsam Wasser fliessen, das aus dem äusseren Gefäss abfliessen kann, und wäscht so im fliessenden Wasser einige Zeit aus, bis die Hauptmenge der Salze entfernt ist.

Auch durch lang fortgestztes Auswaschen liesse sich nicht erreichen, alles Alkali zu entfernen, da dieses ausserordentlich hartnäckig festgehalten wird. Daher digeriert man die in der Hauptsache ausgewaschene Gallerte mehrmals mit verdünnter Salzsäure, indem man die letztere aus dem frei aufgestellten Kolatorium jedesmal gut ablaufen lässt. was am besten über Nacht geschieht. Man wiederholt das Verfahren so lange, bis eine Probe der Gallerte am Platindraht in der Bunsenflamme keine Alkalifärbung mehr gibt. Dann wäscht oder kocht man mit Wasser bis zur Chlorfreiheit aus.

In einer so gereinigten Gallerte lassen sich mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln keine Fremdstoffe mehr nachweisen. Die Gallerte enthält stets rund 95% Wasser. Sie kann beliebig entwässert werden.

Eigenschaften: Die nach obiger Vorschrift dargestellte hydratische Kieselsäure ist in Wasser sehr wenig (nur zu etwa 0,02%) löslich.

III. Kolloide.

Zur Darstellung einer kolloiden Lösung von Kieselsäure gibt Riesenfeld[1]) folgende Vorschrift:

1. Man löst 60 g Natriumsilikat (Na_2SiO_3) in 200 ccm Wasser, filtriert, falls erforderlich, und lässt die Lösung erkalten. Hierzu fügt man unter ständigem Umrühren tropfenweise 100 ccm einer Mischung gleicher Teile konzentrierter Salzsäure und Wasser. Die Lösung wird gegen Wasser dialysiert, bis sie mit Silbernitrat keinen Niederschlag, sondern nur noch eine milchige Trübung (Chlorsilber) gibt.

2. Nach H. und W. Biltz[2]) löse man zunächst 50 g käufliche gefällte Kieselsäure in einer Lösung von 12 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser, verdünnt auf etwa 200 ccm und fällt die auf annähernd 100° erhitzte Lösung durch Ansäuren mit Salzsäure. Man verdünnt weiter mit heissem Wasser und saugt das Hydrogel auf Leinen in einem grossen Büchnerschen Trichter ab, wäscht es mit heissem Wasser, rührt es in einer Schale mit heissem Wasser an und saugt es nochmals ab.

Siliziumtetrafluorid, SiF_4.

1. Man lässt nach Moissan[3]) in einem dicken, vorher gut ausgetrockneten Glaskolben, den man auf dem Sandbade erhitzt, konzentrierte Schwefelsäure auf ein Gemisch gleicher Teile Sand und Kalziumfluorid einwirken. Die entwickelten Gase enthalten neben Siliziumfluorid immer Fluorwasserstoff. Um letzteren zu entfernen, lässt man das Gas durch eine Glasröhre streichen, welche mit Glassplittern oder Glaswolle gefüllt und mittels eines Ofens auf dunkle Rotglut erhitzt ist. Wenn man eine Röhre von 40 cm Länge anwendet, werden auch die letzten Spuren Fluorwasserstoff zerstört. Man lässt das gereinigte Gas durch einen auf —60° gehaltenen Kugelapparat streichen und legt noch eine Kondensationsröhre vor, die man mit flüssiger Luft kühlt. Schliesslich trennt man die Kondensationsvorrichtung vom Entwicklungsapparat, entfernt das Kühlmittel und fängt, nachdem die sich nun entwickelnden Gase die Luft aus dem Apparat verdrängt haben, das gasförmige Siliziumfluorid über Quecksilber auf.

---

[1]) Anorg.-chem. Praktikum, S. 138.

[2]) Uebungsbeispiele.

[3]) Compt. rend. **139** (1904) 712; s. a. W. Hempel und v. Haasy, Z. anorg. Chem. **23** (1900) 34.

2. Nach Truchot[1]) erhitzt man 30—40 g Bariumsilikofluorid (siehe dort) in einem Kupferkolben mit kräftiger Flamme eine halbe Stunde lang. Ausbeute: 2 Liter sehr reines Gas.

Eigenschaften: Farbloses, stechend riechendes, an der Luft stark rauchendes Gas vom spez. Gew. 3,6, welches unter Atmosphärendruck bei —97° zu einer weissen amorphen Masse sich verdichtet. Es wird von gebranntem Kalk unter Feuererscheinung absorbiert. Das Gas greift die Lunge stark an.

Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6.

Silikofluorwasserstoffsäure, Kieselflußsäure.

Zur Herstellung der wässerigen Lösung vermengt man nach Berzelius 100 g trockenen Quarzsand (Seesand) mit dem gleichen Gewicht Flußspatpulver und erhitzt im Kolben vorsichtig mit 350 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Das entweichende Gas leitet man durch eine leere Flasche, die eine durch etwas Schwefelsäure abgeschlossene Sicherheitsröhre enthält und dann in eine Porzellanschale, auf deren Boden ein ganz kleines Gefäss (abgesprengtes Reagierglas) mit etwas Quecksilber steht. Das Gasleitungsrohr wird derart befestigt, dass es in das Quecksilber eintaucht; hierauf gibt man 400 ccm destilliertes Wasser in die Schale.

Nach beendeter Gasentwicklung koliert man die in dem Wasser abgeschiedene Kieselsäure, presst sie aus, wäscht mit wenig Wasser nach, bis die vereinigten Filtrate 400 ccm betragen, und filtriert die noch etwas trübe Säure durch ein Faltenfilter.

Nach Hempel[2]) benutzt man als Entwicklungsgefäss für das Siliziumfluorid zweckmässig einen gusseisernen Topf und leitet das gebildete Siliziumfluorid durch ein 1,8 cm weites Glasrohr direkt in Wasser ohne Quecksilber vorzulegen, da der Gasstrom leicht imstande ist, aus dem weiten Glasrohr das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat herauszutreiben, so dass sich die Röhre nicht verstopft.

Eigenschaften: Die wasserfreie Säure ist nicht bekannt[3]). Die wässerige Lösung ist farblos und reagiert stark sauer. Verdünnte wässerige Lösungen können bei gewöhnlicher Temperatur in Glasgefässen aufbewahrt werden. Bei der Konzentration verdünnter Lösungen geht bei etwa 13,3% mehr Siliziumfluorid als Flußsäure flüchtig.

[1]) Compt. rend. 98 (1884) 821.
[2]) Ber. 18 (1885) 1438.
[3]) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie III. 2. S. 305.



Volumgewicht der wässerigen Kieselfluorwasserstoffsäure und Gehalt an H_2SiF_6 bei 17,5° (Stolba[1]).

Vol.-Gew.	% H_2SiF_6	Vol.-Gew.	% H_2SiF_6	Vol.-Gew.	% H_2SiF_6
1,3162	34,0	1,1989	22,5	1,0922	11,0
1,3109	33,5	1,1941	22,0	1,0878	10,5
1,3065	33,0	1,1892	21,5	1,0834	10,0
1,3003	32,5	1,1844	21,0	1,0791	9,5
1,2951	32,0	1,1796	20,5	1,0747	9,0
1,2898	31,5	1,1748	20,0	1,0704	8,5
1,2846	31,0	1,1701	19,5	1,0661	8,0
1,2794	30,5	1,1653	19,0	1,0618	7,5
1,2742	30,0	1,1606	18,5	1,0576	7,0
1,2691	29,5	1,1559	18,0	1,0533	6,5
1,2639	29,0	1,1512	17,5	1,0491	6,0
1,2588	28,5	1,1466	17,0	1,0449	5,5
1,2537	28,0	1,1419	16,5	1,0407	5,0
1,2486	27,5	1,1373	16,0	1,0366	4,5
1,2436	27,0	1,1327	15,5	1,0324	4,0
1,2385	26,5	1,1281	15,0	1,0283	3,5
1,2335	26,0	1,1236	14,5	1,0242	3,0
1,2285	25,5	1,1190	14,0	1,0201	2,5
1,2235	25,0	1,1145	13,5	1,0161	2,0
1,2186	24,5	1,1100	13,0	1,0120	1,5
1,2136	24,0	1,1055	12,5	1,0080	1,0
1,2087	23,5	1,1011	12,0	1,0040	0,5
1,2038	23,0	1,0966	11,5		

Siliziumtetrachlorid, $SiCl_4$.

Nach einem Verfahren von Gattermann[2]) erhält man Siliziumchlorid, wenn man das bei der Darstellung von Silizium aus Quarzsand und Magnesium erhaltene Rohprodukt (s. S. 277) bei erhöhter Temperatur mit Chlorgas behandelt. Dabei ist die Einhaltung einer Temperatur von 300—310° sehr wichtig. Man verfährt folgendermassen:

Eine Röhre von 2 cm Weite wird bis zur Hälfte des Querschnittes mit dem genannten Gemisch von Silizium und Magnesiumoxyd gefüllt und in einen Bombenofen (Schiessofen) gesteckt. Dann leitet man einen trockenen Chlorstrom über die Substanz und erhitzt die Röhre auf 300 bis 310°. Die Glasröhre ist an ihrem Ende ausgezogen, rechtwinkelig umgebogen und mit einer Peligotschen Röhre verbunden, welche durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt ist. In dieser Vorlage

[1]) J. prakt. Chem. **90** (1864) 193.
[2]) Ber. **22** (1889) 188; **27** (1894) 1943.

kondensiert sich das Siliziumchlorid vollständig zu einer Flüssigkeit, welche durch aufgelöstes Chlor meistens grünlich gefärbt ist. Um das Chlor zu entfernen, fügt man etwas Quecksilber hinzu und reinigt dann die Flüssigkeit durch Destillation. Das Produkt siedet fast vollständig zwischen 58 und 60°. Die Ausbeute ist gut; man erhält leicht aus einem Reaktionsprodukt von Kieselsäure mit Quarz, für welches 100 g Magnesium in Anwendung kamen, 300 g reines Siliziumchlorid.

Eigenschaften: Wasserhelle, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von erstickendem Geruch, welche bei 56,9° [1]) siedet.

Siliziumchloroform, $SiCl_3H$.

Silikochloroform.

Silikochloroform lässt sich leicht durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über elementares Silizium erhalten. Gattermann [2]) hat folgendes einfache Verfahren ausgearbeitet:

Die durch Reduktion von Quarzsand mittels Magnesium erhaltene Masse (s. S. 277) befreit man von Magnesiumoxyd, indem man sie fein pulvert, in verdünnte Salzsäure (1 : 2) einträgt und unter öfterem Umrühren mehrere Stunden mit derselben in Berührung lässt. Da die Masse stets etwas Magnesiumsilizium enthält, empfiehlt es sich, wegen der Bildung von selbstentzündlichem Siliziumwasserstoff, das Reaktionsgemisch in mehreren Portionen in die Salzsäure einzutragen. Nach einigen Stunden wird abfiltriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und dann gut getrocknet. Das so erhaltene Produkt wird in eine Glasröhre eingefüllt und zur Entfernung der letzten Spuren Wasser im Wasserstoffstrom schwach erwärmt. Dann leitet man durch die Röhre einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas und erhitzt die Röhre im Bombenofen auf 450—500°, wodurch Siliziumchloroform gebildet wird. (Diese Temperatur lässt sich mit Hilfe eines flüssige Kohlensäure enthaltenden Quecksilberthermometers bestimmen.) Da Siliziumchloroform einen niedrigen Siedepunkt besitzt, muss das vorgelegte Kondensationsgefäss mit einer gut wirkenden Kältemischung umgeben werden. In diesem sammelt sich dann in reichlicher Menge eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche aus einem Gemisch von Silikochloroform und Siliziumtetrachlorid besteht, das durch fraktionierte Destillation leicht zu scheiden ist.

Trotz des niedrigen Siedepunktes des Silikochloroforms (35—37°) kann man die Rektifikation in einem Fraktionierkölbchen ohne Kühler vornehmen, indem man in folgender Weise verfährt: Das Flüssigkeitsgemisch wird in einen Fraktionierkolben mit einer 75 cm langen

[1]) J. Meyer u. Becker, Z. anorg. Chem. **43** (1905) 251.

[2]) Ber. **22** (1889) 190.

Kondensationsröhre gefüllt und dann nicht mit freier Flamme erwärmt, sondern durch Eintauchen in Wasser von 90°. (Wöhler beschreibt eine Explosion, welche beim Erhitzen mit freier Flamme, wohl infolge lokaler Ueberhitzung, entstand.) Wendet man hiezu ein kleines Kristallisierschälchen mit Wasser, dessen Temperatur sich leicht regulieren lässt, an, so kann man die Destillation so gestalten, dass Tropfen für Tropfen ohne Verlust übergeht. Der grösste Teil des Rohproduktes destilliert zwischen 35 und 40°; durch nochmalige Fraktionierung lässt sich daraus leicht das reine, bei 35—37° siedende Siliziumchloroform erhalten.

Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Aus einem mit 10 g Magnesium erhaltenen Reduktionsprodukt von Quarzsand erhielt Gattermann 15 g reines Silikochloroform. Zur Darstellung in grösserem Maßstabe eignet sich nach O. Ruff und K. Albert[1]) die Methode von Combes[2]).

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche nach Gattermann bei 35—37°, nach Ruff und Albert[3]) bei 33 bis 34° (758 mm) siedet. Raucht stark an feuchter Luft. Zersetzt sich mit Wasser energisch unter Bildung von Salzsäure. Ist an der Luft sehr leicht entzündlich; schon die Berührung mit einem mässig warmen Körper veranlasst unter eigenartiger Lichterscheinung explosionsartige Verbrennung.

Bor, B.

I. Amorphes.

1. Nach der Methode von Moissan[4]) verfährt man folgendermassen: Reines, im Platintiegel durch öfteres Umschmelzen sorgfältig von Wasser befreites Bortrioxyd wird mit reinstem, besonders von Kieselsäure und Eisen freiem Magnesium im Verhältnis 3 B_2O_3 auf 1 Mg, was ungefähr einem Drittel der berechneten Menge an Magnesium entspricht, sehr fein pulverisiert und in einem bedeckten hessischen Tiegel in den vorher auf Rotglut erhitzten Perrotschen Ofen gebracht. Nach ungefähr 4—5 Minuten geht die Reaktion vor sich und dabei entwickelt sich eine solche Hitze, dass der Tiegel weissglühend wird. Der nach dem Erkalten sich meist leicht loslösende Kuchen zeigt eine äussere, wenig tiefe,

---

1) Ber. **38** (1905) 2226.

2) Compt. rend. **122** (1896) 531.

3) Ber. **38** (1905) 2227.

4) Compt. rend. **114** (1892) 392; Ann. Chim. Phys. (7) **6** (1895) 296; E. Weintraub, Transactions of the Americ. Elektrochemical Soc. **16** (1909) 165; J. Ind. Eng. Chem. **3** (1911) 299; **5** (1912) 106; W. Kroll, Z. anorg. Chem. **102** (1918) 1—23, Dissertation Techn. Hochsch. Berlin, 1916.

schwarze Schicht, während der innere, mehr oder weniger blasige Teil eine braune Farbe besitzt. Die ganze Masse ist durchsetzt von den weissen Teilen des Borates. Man entfernt sorgfältig die schwarze Schicht und behandelt die pulverisierte braune Masse mit viel siedendem Wasser und reiner Salzsäure. Schliesslich wird fünf- oder sechsmal mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand wird mit destilliertem Wasser gewaschen und mit einer 10proz. alkoholischen Lösung von Kalilauge gekocht, wieder gewaschen und mit zur Hälfte verdünnter Flußsäure im Platingefäss mit Platinrückflusskühler gekocht. Das nochmals sorgfältig gewaschene und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Produkt ist braungefärbt, enthält kein Wasser, keinen Wasserstoff und keine Borsäure und besteht aus 93,97—95,00% Bor, 2,28—4,05% Magnesium und 1,18—1,60% Unlöslichem. Um den geringen Gehalt an Magnesiumborid zu entfernen, wird das Pulver mit Bortrioxyd gemischt und nochmals in derselben Weise behandelt; dann ist es etwas heller gefärbt und besteht aus 98,30% Bor, 0,37% Magnesium und 1,18% Unlöslichem. Der schwarze, unlösliche Rückstand besteht hauptsächlich aus Bornitrid. Der aus den Verbrennungsgasen herrührende Stickstoff lässt sich in der Weise unschädlich machen, dass man den Tiegel, in welchem die Reaktion vor sich geht, in einem anderen Tiegel vollständig mit einer Mischung von Titandioxyd und Kohle umgibt. Das unter dieser Vorsichtsmassregel erhaltene Pulver zeigt einen Gehalt von 99,2—99.6% Bor. Der aus den Verbrennungsgasen bei letzterer Vorsichtsmassregel aus dem umgebenden Kohlenpulver herrührende Kohlenstoff zeigt sich als Borkarbid in der äusseren schwarzen Schicht des Reaktionskuchens, welche deshalb sorgfältig entfernt werden muss. Diese Verunreinigung durch die Verbrennungsgase lässt sich ganz umgehen, wenn man die Reduktion der Mischung in einem Porzellanschiffchen und einer Porzellanröhre ausführt unter Anwendung einer stickstoffreien Wasserstoffatmosphäre. Das so erhaltene Produkt ist sehr rein; doch sind die Ausbeuten gering.

Reinstes amorphes Bor wurde in jüngster Zeit durch Reduktion von Borchlorid mit Wasserstoff in Hochspannungslichtbogen dargestellt[1]).

E i g e n s c h a f t e n : Das nach der Methode von M o i s s a n dargestellte Bor ist ein graubraunes Pulver. Es entzündet sich an der Luft bei 700°.

II. „Kristallisiertes“ [2]).

Ein inniges Gemenge von 50 g wasserfreiem Bortrioxyd, 75 g trockenem Schwefel und 100 g trockenem Aluminium werden in einem in

[1]) D. R. P. der A.E.G. Nr. 241423 Kl. 12i; s. a. E. W e i n t r a u b l. c. und Compt. rend. **150** (1910) 872.

[2]) H. B i l t z und W. B i l t z, Uebungsbeispiele; s. a. Ber. **41** (1908) 2634.

Sand stehenden Schamottetiegel, der zur Hälfte gefüllt wird, mit einem Magnesiumband oder etwas Magnesiumpulver entzündet, indem man zum Entzünden sich eines Eisendrahtes bedient, an dessen Ende ein Bäuschchen Asbest oder Watte befestigt ist. Die aus dem Tiegel geschlagene und von Scherbenresten befreite Schmelze wird mit Wasser zersetzt; das dabei gebildete Aluminiumoxydhydrat wird zusammen mit Aluminiumoxydkriställchen weggeschlämmt, die Reguluskügelchen aus dem Rückstande ausgelesen und durch andauerndes Kochen mit Wasser bzw. mechanisch vollkommen von Schlackenresten befreit. Die etwa 30—40 g wiegenden Reguluskugeln werden in einem Becherglase portionsweise mit starker Salzsäure übergossen. Wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist, lässt man sie an einem warmen Platze mehrere Tage stehen, bis sich möglichst alles Aluminium weggelöst hat, und eine schwarze, schwere, glänzende Kristallmasse übrig geblieben ist. Sie wird durch mehrfaches Dekantieren von leichteren Verunreinigungen befreit, mit starker Salzsäure ausgekocht, wobei zur Kondensation der Dämpfe zweckmässig ein mit kaltem Wasser gefüllter Kolben auf das Becherglas gesetzt wird. dann mit Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale einige Stunden erwärmt, wieder ausgewaschen und schliesslich mit verdünnter Salzsäure so lange warm in Berührung gelassen, als sich noch Gasbläschen entwickeln; die letzten Reste Aluminium lösen sich nur sehr langsam weg.

Eigenschaften: Schwarze Kristalle mit starkem, an Hämatit erinnerndem Glanze; die dünnsten, häufig sechsseitig begrenzten Kristalle lassen Licht tief dunkelrot erscheinen (Mikroskop). Sie sind sehr hart und sind imstande, Glas zu ritzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel AlB_{12}.

Bortrioxyd, B_2O_3.

Borsäureanhydrid, wasserfreie, verglaste Borsäure.

Borsäure wird zweckmässig in einem Platintiegel in Portionen zu 5 g geschmolzen und längere Zeit (bis keine Wasserdämpfe mehr weggehen) vor einem Gebläse erhitzt. Anfänglich bläht sich die Säure auf, dann schmilzt sie zu einer glasigen Masse zusammen. Um diese aus dem Tiegel zu entfernen, stellt man denselben noch warm in kaltes Wasser.

Käufliche Borsäure ergibt fast immer ein durch organische Substanzen dunkel gefärbtes Produkt. Es ist daher zweckmässig, auch der Alkalien wegen die Säure mehrere Male aus Wasser umzukristallisieren und auf Glaswolle abzusaugen.

Eigenschaften: Spröde, glasartige, hygroskopische Stücke.

Prüfung[1]).

Kieselsäure, Alkalien. Man bringt 5 g des gepulverten Anhydrides in eine gewogene Platinschale, fügt 50 ccm methylalkoholische Salzsäure hinzu, rührt mit einem Platindraht um, bis sich alles gelöst hat, und dampft die Flüssigkeit, indem man die Platinschale auf ein Drahtnetz setzt, bei kleiner Flamme ein. Einen etwa bleibenden Rückstand behandelt man neuerdings mit 25 ccm methylalkoholischer Salzsäure, verdampft wieder zur Trockene und glüht schwach. Ein wägbarer Glührückstand darf nicht verbleiben.

Die methylalkoholische Salzsäure wird hergestellt, indem reiner, wasserfreier Methylalkohol unter Abkühlung mit völlig getrocknetem Salzsäuregas gesättigt wird. Die Säure verliert bei längerem Stehen ihre ursprüngliche Wirkungskraft.

Borsäure, $B(OH)_3$.

Borsäure, Acidum boricum.

Zur Darstellung von Borsäure wird Borax in siedendem Wasser gelöst (je 100 g in 250 ccm) und die Lösung mit verdünnter Salzsäure (150 ccm 25proz. Säure auf 100 g Borax) versetzt. Nach eintägigem Stehen saugt man die ausgeschiedene Borsäure auf Glaswolle ab, wäscht sie mit wenig Wasser aus und kristallisiert aus siedendem Wasser (1 Teil Borsäure — 3,5 Teile Wasser) um.

Eigenschaften: Schuppige, seidenglänzende, fettig anzufühlende sechsseitige trikline Blättchen.

1 Liter Wasser löst nach A. Ditte bei

0°	12°	20°	40°	62°	80°	102°
19,47 g	29,20 g	39,92 g	69,91 g	104,16 g	168,15 g	291,16 g

Borsäure. Bei 107° entsteht aus der Orthosäure die Metasäure HBO_2, bei 140° die Pyro- oder Tetraborsäure $H_2B_4O_7$. Bei Rotglut wird Borsäureanhydrid B_2O_3 gebildet.

Borstickstoff, BN.

Zur Darstellung von Borstickstoff eignet sich folgende Vorschrift von Nöter und Eidmann[2]): Ein Gemenge von 1 Teil fein gepulverter Borsäure mit 2 Teilen reinem Trikalziumphosphat wird in einem hessischen Tiegel durch Erhitzen entwässert. Man umgeht auf diese Weise das lästige und schwierige Pulvern des geschmolzenen Bortrioxydes und

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) Ber. **35** (1902) 536, s. a. Ann. **74** (1850) 70.

erhält ein poröses, inniges Gemenge von Bortrioxyd und Trikalziumphosphat. Durch den durchlochten Deckel des Tiegels wird sodann ein bis auf den Boden reichendes langes Tonrohr gesteckt. Das Ganze wird in einen Gebläseofen gesetzt, durch dessen Deckelöffnung das Tonrohr herausragt, so dass es mit einer Ammoniakzuleitung verbunden werden kann. Man leitet während des Erhitzens Ammoniak in lebhaftem, jedoch nicht zu raschem Strom ein. Nach dem Erkalten reibt man den Tiegelinhalt mit wenig Wasser zu einem zarten Brei an und spült diesen in ein geräumiges Becherglas. Hierauf setzt man eine zur Lösung des angewandten Trikalziumphosphates genügende Menge Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser und erhitzt bis zum Sieden. Nach dem Erkalten wird der ungelöst gebliebene Borstickstoff durch wiederholtes Dekantieren mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen (Gegenwart von Salzsäure ist notwendig, weil sonst der Borstickstoff durch das Filter geht), bis Kalzium und Phosphorsäure nicht mehr nachweisbar sind, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen bis zur Entfernung der Salzsäure. Dann streicht man den Rückstand auf eine Tonplatte und bringt ihn schliesslich zum vollständigen Trocknen in einen Vakuumexsikkator. Die Anwendung von Wärme beim Trocknen des Borstickstoffes ist zu vermeiden, weil die Verbindung sonst starke Zersetzung erleidet. Ausbeute: 80—90%, berechnet auf die angewandte Menge Borsäure.

Eigenschaften: Der so erhaltene Borstickstoff ist ein weisses, nicht schmelzbares, amorphes, mehr oder weniger voluminöses Pulver. Unlöslich in Wasser; zersetzt sich langsam beim Kochen in demselben.

Bortrichlorid, BCl_3.

Aus dem nach Gattermann dargestellten rohen Bor (siehe oben) lässt sich nach der Vorschrift desselben Autors[1]) leicht Bortrichlorid gewinnen, indem man unter schwachem Erwärmen Chlor über das Bor leitet. Es empfiehlt sich, das Bor vorher in einem Strom von Wasserstoff zu trocknen und die Temperatur nicht zu hoch zu nehmen. Da das Borchlorid bereits bei sehr niedriger Temperatur siedet, muss die Vorlage gut gekühlt werden. Es sammelt sich dann eine grünlichgelbe Flüssigkeit an, die aus reinem Bortrichlorid besteht, welches etwas Chlor gelöst enthält. Um letzteres zu entfernen, schüttelt man die Flüssigkeit in der Kältemischung mit etwas Quecksilber, bis sie farblos geworden ist.

Die Reinigung des Borchlorids führt man am zweckmässigsten in folgender Weise aus: Die bei der Darstellung als Vorlage dienende Peligotsche Röhre wird an ihrem einen Ende mit Kork verschlossen und am anderen Ende durch einen Kork mit einer zweimal rechtwinkelig

[1]) Ber. **22** (1889) 195.

umgebogenen, nicht zu weiten Glasröhre verbunden. Der eine Schenkel des Rohres taucht nun in ein ca. 50 cm langes Einschmelzrohr, welches in seinem oberen Teile bereits etwas eingeschnürt ist und welches in einem hohen engen Zylinder, von einer guten Kältemischung umgeben, aufgestellt ist. Nachdem die Kältemischung einige Minuten gewirkt hat, erwärmt man die Peligotsche Röhre mit der Hand oder mit Wasser von etwa 20°. Das Borchlorid destilliert dann in die Einschmelzröhre hinein und kann, wenn man mit dem Erwärmen nachlässt, sobald zuviel Dämpfe unkondensiert austreten, auf diese Weise fast vollständig gewonnen werden. Das Ende der Zuleitungsröhre taucht man zweckmässig in das bereits kondensierte Chlorid ein, da dann die Gasblasen durch die stark abgekühlte Flüssigkeit streichen müssen und so vollständig kondensiert werden. Trotzdem entweichen aus der Kondensationsröhre noch dicke Dämpfe des furchtbar rauchenden Chlorides; der dadurch entstehende Verlust ist aber tatsächlich gering.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 17—18° siedet und an der Luft starke weisse Nebel bildet.

Bortrisulfid, B_2S_3.

Schwefelbor.

Man erhitzt nach Sabatier[1]) in einem schwer schmelzbaren Glasrohr amorphes Bor zur Rotglut und leitet darüber einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas. Es bildet sich dann ein Sublimat von sehr feinkristallinischem Bortrisulfid, während sich nahe an der erhitzten Stelle geschmolzenes, beim Erkalten durchsichtiges Bortrisulfid, etwas weiter entfernt von der erhitzten Stelle porzellanartiges und noch weiter schön kristallisiertes Bortrisulfid absetzt. Der hinterbleibende Rückstand ist nach Sabatier wahrscheinlich Borsubsulfid, B_4S.

Eigenschaften: Leichte, glänzende, farblose Nadeln. Zersetzt sich lebhaft mit Wasser unter Bildung von Borsäure und Schwefelwasserstoff.

[1]) Compt. rend. **112** (1891) 862.

Metalle.

Lithium, Li.

I. Darstellung auf elektrolytischem Wege [1]).

1. In einer kräftigen, ziemlich tiefen Schale aus Quarz von 8 bis 10 cm oberem Durchmesser schmilzt man ein Gemenge gleicher Gewichtsteile von scharf entwässertem Lithiumchlorid und Natriumchlorid mittels eines guten, grossen Brenners zusammen. Als Anode dient ein 5—8 mm dicker Kohlenstift. Um während der Elektrolyse die Belästigung durch die Chlorentwicklung zu beseitigen, ist es zweckmässig, oben an der Anode mittels eines Korkstopfens eine kleine Glasglocke aufzusetzen, welche einen seitlichen Ansatz zum Absaugen des Chlorgases besitzt. (Es eignet sich zu diesem Zwecke z. B. der Tropfenfänger eines Rückflusskühlers.) Als Kathode dient ein Eisenstab von 2 mm Dicke, welcher in eine etwa 20 cm lange Quarzröhre von 2 cm lichter Weite mittels eines Stopfens gesteckt ist. Der Korkstopfen wird etwas eingekerbt, damit eine geringe Menge Wasserstoff, die bei der Elektrolyse anfangs entwickelt wird, entweichen kann. Man elektrolysiert mit einer Stromstärke von 9—10 Amp. (110 Volt Gleichstrom, Glühlampenwiderstand). Nach je etwa $1^1/_2$ Stunden wird der Strom unterbrochen (nicht die Erhitzung mittels des Brenners), die Quarzröhre gehoben und der nun obenauf schwimmende, schöne Lithiumregulus (etwa 1,5 ccm oder mehr) mit angewärmtem Eisenlöffel herausgehoben. Das Lithium wird nun sofort in eine weithalsige Flasche mit Paraffinöl abgegossen oder abgeklopft. Dann wird die Kathode wieder eingetaucht und die Elektrolyse fortgesetzt. Von Zeit zu Zeit hat man neues Lithiumchlorid in die Schmelze einzutragen.

Damit die Quarzschale mehrere Operationen aushält, ist zu beachten, dass die Elektroden nicht zu weit zum Boden des Gefässes hinabreichen. Ferner ist es unbedingt nötig, dass man nach Beendigung der Elektrolyse den Inhalt der Quarzschale nicht in dieser erstarren lässt, sondern in eine Eisenschale ausgiesst. Da die Quarzröhren leicht splittern, empfiehlt es sich, einige Ersatzröhren bereit zu halten.

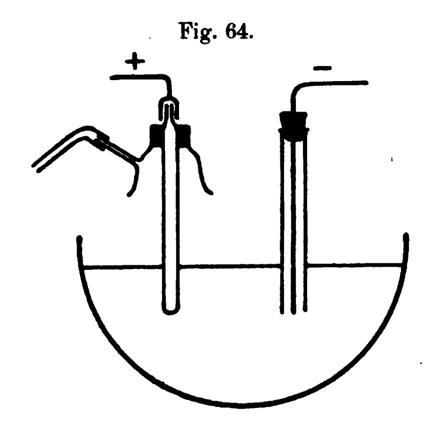
Das auf diese Weise ohne Schwierigkeit in grösserer Menge erhältliche Lithium enthält einige Prozent Kalium.

---

[1]) Siehe auch Güntz, Compt. rend. **117** (1893) 732; Z. angew. Chem. **1898,** 158; s. a. Moissan, Compt. rend. **127** (1898) 688.

2. Nach Ruff und Johannsen[1]) verwendet man als Elektrolyt ein Gemenge von Lithiumbromid und 10—15% Lithiumchlorid, welches bei 520° schmilzt. Lithiumbromid erhält man durch Neutralisation von Lithiumkarbonat mittels Bromwasserstoffsäure. Die Versuchsanordnung gibt die Figur (in 1/4 der natürlichen Grösse):

Fig. 64.



Als Zersetzungszelle dient ein Muthmannsches Elektrolysiergefäss aus Kupfer, welches ein sehr sauberes Einschmelzen des Lithiumsalzes im Lichtbogen gestattet; elektrolysiert wird bei 10 Volt Klemmenspannung mit 100 Amp. unter Verwendung einer Retortengraphitschale als Anode und zweier 4 mm starker Eisendrähte als Kathode. Das an letzteren abgeschiedene Metall wird von Zeit zu Zeit mit einem flachen Eisenlöffel herausgehoben, die Metallkugeln werden noch flüssig von der erstarrten Schmelze auf eine kalte Steinplatte abgegossen. Die Stromausbeute beträgt etwa 80% der Theorie[2]).

Das auf diesem Wege gewonnene Lithium enthält gleichfalls Kalium, nach Ruff und Johannsen 2—5%, nach Güntz 1—2%.

II. Darstellung durch Reduktion.

H. N. Warren[3]) empfiehlt folgendes Verfahren: Man bringt eine angemessene Menge vollkommen trockenes Lithiumhydroxyd in eine tubulierte Eisenretorte, erhitzt mittels eines Holzkohlenofens und trägt von Zeit zu Zeit metallisches Magnesium in kleinen Stücken ein. Es tritt eine ziemlich lebhafte Reaktion ein ($LiOH + Mg = MgO + H + Li$) und metallisches Lithium destilliert über. Verwendet man Lithiumkarbonat an Stelle des Lithiumhydroxydes, so enthält das gebildete Lithium wechselnde Mengen Karbid und entwickelt, auf Wasser gebracht, etwas Azetylen. Das handlichste Mittel zur Kontrolle der Reinheit des Lithiums, die Abwesenheit von anderen freien Alkalimetallen vorausgesetzt, bildet die Messung der Wasserstoffmenge, die bei Berührung des zu prüfenden Metalles mit Wasser abgeschieden wird. Noch rascher führt die einfache Titration des gebildeten Lithiumhydroxydes zum Ziele, vorausgesetzt, dass keine wesentlichen Mengen anderer freier Alkalien zugegen sind[4]).

[1]) Z. Elektrochem. **12** (1906) 186.
[2]) Borchers, Elektrometallurgie, S. 26.
[3]) Chem. News **74** (1896) 6.
[4]) Monatsh. **31** (1910) 983.

Eigenschaften: Silberweisses Metall, auf frischer Schnittfläche schwach gelblich anlaufend; in geschmolzenem Zustande rasch zwischen zwei Glasplatten gedrückt, bildet es eine silberglänzende Spiegelbedeckung. Sehr weich; das leichteste aller Metalle (spez. Gew. 0,5936). Bei Luftzutritt auf 200° erhitzt, tritt Entzündung und ruhige Verbrennung ein unter starker Lichtentwicklung.

Lithiumhydrid, LiH.

Lithiumhydrür.

Man erhitzt in einem schwer schmelzbaren Glasrohr metallisches Lithium in einem Eisenschiffchen unter Durchleiten von Wasserstoff. Die Vereinigung der beiden Elemente erfolgt unter Feuererscheinung. Erhitzt man auf 500°, so bedeckt sich das Metall nur oberflächlich mit einer Schicht von weissem Hydrid; erst bei lebhafter Rotglut findet die Reaktion vollständig und unter Feuererscheinung statt[1]).

Eigenschaften: Weisse, sehr harte Masse, ähnlich dem Lithiumoxyd; nicht zerfliesslich, an der Luft unveränderlich.

Lithiumhydroxyd, LiOH.

Lithion.

Man löst zur Darstellung von Lithiumhydroxyd nach C. G. Gmelin[2]) eine gewogene Menge von Lithiumsulfat, erhitzt zum Sieden und setzt die berechnete Menge heisses Barytwasser zu. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates wird die Flüssigkeit unter Fernhalten der Kohlensäure der Luft eingedampft. Es scheidet sich das Lithiumhydroxyd als Hydrat $LiOH \cdot H_2O$ kristallisiert aus. Durch Trocknen bei 115° erhält man die wasserfreie Verbindung.

Eigenschaften: In wasserfreiem Zustande weiss, durchsichtig; weniger hygroskopisch als Natriumhydroxyd. Löslich in Wasser und in Alkohol.

Lithiumoxyd, Li_2O.

Lithiumoxyd entsteht beim Verbrennen von Lithiummetall im Sauerstoffstrome. Nach Holt und Sims[3]) erhitzt man reines Lithium in einem eisernen Schiffchen im langsamen, trockenen Sauerstoffstrom und steigert dabei die Temperatur langsam. Bei ungefähr 250° verbrennt

[1]) Troost und Hautefeuille, Ann. de chim. [5] **2** (1874) 279; Güntz, Compt. rend. **123** (1896) 1273.

[2]) Gilb. **62,** 399; **64,** 371.

[3]) J. Chem. Soc. **65** (1894) 443.

es mit heller Flamme zu einer hellgelben Masse, die beim Erkalten weiss wird. Das Oxydationsprodukt ist reines Lithiumoxyd, höchstens mit Spuren von Lithiumperoxyd verunreinigt.

Eigenschaften: Weisse, kristallinische Masse, die sich in Wasser unter geringer Wärmeentwicklung zu Lithiumhydroxyd löst.

Lithiumsuperoxyd, Li_2O_2.

Lithiumperoxyd.

Ein hydratisches, wasserstoffsuperoxydhaltiges Lithiumperoxyd von der Zusammensetzung $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ erhält man nach de Forcrand[1]), wenn man zur Lösung von 6,3 g Lithiumoxyd in 100 ccm Wasser 300 ccm 12proz. Wasserstoffsuperoxyd und dann 450 ccm absoluten Alkohol setzt. Es scheiden sich etwa 9 g von Kristallen obiger Zusammensetzung aus. Bewahrt man die gut gepulverte Substanz mehrere Monate im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd auf, so verliert sie das Kristallwasserstoffsuperoxyd und nahezu das ganze Kristallwasser und geht in anhydrisches Lithiumperoxyd über.

Eigenschaften: Die hydratische Verbindung bildet harte, glänzende, farblose Kristalle.

Lithiumnitrid, Li_3N.

Stickstofflithium.

Man erhitzt metallisches Lithium in einem eisernen Schiffchen im Stickstoffstrom auf dunkle Rotglut, wobei sich Stickstoff und Lithium unter Erglühen zu Stickstofflithium vereinigen. Das auf diesem Wege dargestellte Stickstofflithium enthält 2—8% Eisen und etwas unangegriffenes Lithium. Auch bei Anwendung eines Nickel-, Bergkristall- oder Kohleschiffchens lässt es sich nicht vollkommen rein darstellen[2]).

Nach Dafert und Miklauz[3]) verwandelt sich metallisches Lithium schon in einem Strom trockenen, reinen Stickstoffes (frei von Sauerstoff und Wasserstoff) bei gewöhnlicher Temperatur glatt und vollständig in amorphes Lithiumnitrid.

Eigenschaften: Schwarze, schwammige Masse, die an der Luft und im Wasserstoffstrom NH_3 entwickelt. Nach Güntz bildet es ein rotbraunes Pulver, das beim Reiben unter Funkensprühen verbrennt[4]).

Lithiumnitrid ist nach Dafert und Miklauz aussen tiefgrau, an den Bruchflächen bräunlichgrün, gepulvert dunkelrostbraun, stark hygro-

---

[1]) Compt. rend. **130** (1900) 1465.

[2]) Ouvard, Compt. rend. **114** (1892) 120. — Güntz, Compt. rend. **123** (1896) 995.

[3]) Monatsh. f. Chem. **31** (1910) 981.

[4]) S. a. Monatsh. **30** (1909) 653.

skopisch. Trockener Wasserstoff und trockene Luft verändern es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber zersetzt es sich unter Einwirkung dieser Gase in feuchtem Zustande rasch; an der Luft absorbiert es Sauerstoff und Stickstoff, letzteren mehr als ersteren. Gegenwart von Sauerstoff ist wesentliche Voraussetzung für Absorption von Stickstoff.

Lithiumamid, $LiNH_2$.

Lithiumamid erhält man nach Moissan[1]), wenn man eine Lösung von Lithiumammonium in flüssigem Ammoniak auf 65—80° erhitzt.

Nach Titherley[2]) stellt man Lithiumamid dar durch Erhitzen von Lithium in einem Ammoniakstrom. Wenn man Lithiummetall in einem Silberschiffchen sehr langsam erhitzt und gleichzeitig einen trockenen Ammoniakgasstrom überleitet, so schmilzt das Metall und wird unter Aufschwellen und Erglühen lebhaft angegriffen. Nach einigen Minuten wird die Heftigkeit der Reaktion rasch geringer; man erhitzt nun auf ungefähr 400°, so dass das gebildete Amid schmilzt. Es wird dann allmählich das ganze Lithium umgewandelt; der letzte Rest des Metalles verschwindet allerdings sehr langsam. Nach Beendigung der Reaktion lässt man in einer Ammoniakatmosphäre erkalten.

Eigenschaften: Glänzende durchscheinende Kristalle, die zwischen 380 und 400° schmelzen. Die Substanz wird beim Erhitzen im Ammoniakstrom auf 430° rötlich und gerät unter Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff ins Sieden. Beim Erkalten im Ammoniakstrom bildet sich wieder reines Amid. Zersetzt sich an der Luft und im kalten Wasser verhältnismässig langsam, in heissem Wasser rasch unter Bildung von Ammoniak und Lithiumhydroxyd.

Lithiumammonium, NH_3Li.

Man bringt zur Darstellung von Lithiumammonium nach Moissan[3]) blankes Lithiummetall in ein U-Rohr und leitet bei Zimmertemperatur einen Strom von trockenem Ammoniakgas darüber. Das Metall färbt sich bronzeglänzend und wird unter Auftreten einer merklichen Erwärmung flüssig. Wenn die Absorption beendet ist, stellt man den Ammoniakstrom ab und erhitzt den Inhalt der Röhre ganz kurze Zeit auf 70°. (Bei längerem Erhitzen entsteht Lithiumamid.) Es entweicht das überschüssige Ammoniak und es hinterbleibt ein goldkäferglänzender fester Körper, der sich an der Luft entzündet.

[1]) Compt. rend. **127** (1898) 690.
[2]) J. Chem. Soc. **65** (1894) 517.
[3]) Compt. rend. **127** (1898) 688; **133** (1901) 716.

E i g e n s c h a f t e n : Goldkäferglänzende, feste Masse, an der Luft selbstentzündlich. Zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Bildung von Ammoniak, Lithiumhydroxyd und Wasserstoff. Ist in flüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löslich und geht in dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 65—80° rasch in Lithiumamid über. Beim Erhitzen im Vakuum auf 50—60° entweicht Ammoniak und es hinterbleibt kristallisiertes Lithium.

Lithiumazid, LiN_3.

Stickstofflithium, stickstoffwasserstoffsaures Lithium.

Wasserfreies stickstoffwasserstoffsaures Lithium erhält man durch Umsetzung von Lithiumsulfat mit Bariumazid[1]).

Mit 1 Mol. H_2O erhält man es, wenn man Lithiumhydroxyd mit Stickstoffwasserstoffsäure neutralisiert und die Lösung an der Luft verdunsten lässt[2]).

E i g e n s c h a f t e n : Wasserfrei bildet es farblose, fächerartige hygroskopische Kristalle, die beim Erhitzen auch in feuchtem Zustande detonieren.

Die wasserhaltige Verbindung bildet farblose, glänzende Kristalle, leicht in Wasser löslich; beim Erwärmen verlieren sie den Glanz unter Zerfall.

Lithiumnitrat, $LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$.

Lithiumnitrat wird am besten dargestellt, indem man Salpetersäure auf das reine Karbonat einwirken lässt. Lässt man nun nach D o t t[3]) eine konzentrierte Lösung von Lithiumnitrat bei 18° verdunsten, so erhält man Kristalle mit 3 Mol. Wasser, die abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet werden. Oberhalb 30° entsteht nach D o n n a r und B u r t[4]) das Halbhydrat $2LiNO_3 \cdot H_2O$, bei 90° das sehr zerfliessliche Anhydrid.

E i g e n s c h a f t e n : Lange durchsichtige Prismen vom Schmp. 29,8°. Der Siedepunkt einer gesättigten wässerigen Lösung liegt über 200°.

Lithiumchlorid, LiCl.

I. Darstellung aus Triphyllin.

Die Darstellung von Lithiumchlorid aus Triphyllin ($PO_4[Fe^{II}, Mn]Li$), einem der wichtigsten Lithiummineralien, geschieht nach W e i n l a n d

[1]) C u r t i u s und R i s s o m, J. prakt. Chem. [2] **58** (1898) 277.

[2]) D e n n i s und B e n e d i c t, Z. anorg. Chem. **17** (1898) 18; J. Am. Chem. Soc. **20** (1898) 225.

[3]) Pharm. Journ. **53,** 215.

[4]) J. Chem. Soc. **83** (1903) 335; Proc. Chem. Soc. **19** (1904) 37.

und Storz[1]) folgendermassen: Man behandelt 5—10 g des fein gepulverten Minerals mit Königswasser, gibt Salzsäure zu und beseitigt durch Eindampfen zur Trockene die freie Salpetersäure. Nachdem man mit heissem Wasser wieder aufgenommen, versetzt man mit dicker Kalkmilch im Ueberschuss, filtriert, fällt das Filtrat mit Ammoniumkarbonat und Ammoniak, filtriert wieder, dampft ein und vertreibt die Ammoniumsalze. Dann behandelt man den trockenen Rückstand in einer Flasche mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, wodurch Lithiumchlorid gelöst wird. Das nach dem Abdampfen des Alkohol-Aethergemisches erhaltene Lithiumchlorid wird nochmals scharf getrocknet und neuerdings mit dem Gemisch behandelt; dies wird so oft wiederholt, bis das Salz die Flamme rein dunkelrot färbt.

II. Darstellung aus Lithiumkarbonat oder Lithiumsulfat.

Man löst reines Lithiumkarbonat in reiner Salzsäure, oder versetzt Lithiumsulfat mit der berechneten Menge Bariumchlorid.

Dampft man die wässerige Lösung des Lithiumchlorides bis zur Bildung einer Kristallhaut ein, so scheidet sich beim Erkalten das kristallisierte Hydrat $LiCl_2 \cdot 2H_2O$ aus.

Aus stark alkoholischer Lösung erhält man das Hydrat $LiCl \cdot H_2O$.

Um wasserfreies Lithiumchlorid zu erhalten, muss man die wässerige Lösung in einem Strom von Chlorwasserstoff zur Trockene verdampfen, da das hydratische Salz das Wasser erst bei recht hoher Temperatur abgibt und andererseits bei Rotglut bereits langsam hydrolytische Spaltung eintritt. Man kann auch so verfahren, dass man die Lithiumchloridlösung mit Chlorammonium versetzt, eindampft und das Ammoniumchlorid durch Erhitzen verjagt.

Eigenschaften: Farblose Oktaeder, die bei etwa 600° schmelzen, darnach schwach alkalisch reagieren. An der Luft noch zerfliesslicher als Chlorkalzium. Löslich in absolutem Alkohol.

Lithiumkarbid, Li_2C_2.

Azetylenlithium.

Die Darstellung von Lithiumkarbid geschieht nach Güntz[2]) folgendermassen: Man bringt in eine Röhre aus glasiertem Porzellan eine zweite Röhre aus schwer schmelzbarem Glas und stellt in letztere ein Eisenschiffchen, welches eine Mischung gleicher Teile Lithium und Kohlenstoff enthält. Dann verschliesst man die Porzellanröhre mit guten

[1]) Anorg. Präparate (1907) S. 17.
[2]) Compt. rend. **123** (1896) 1273; **126** (1898) 1866.

Stopfen, evakuiert den Apparat und erhitzt ihn 1/2 Stunde lang auf dunkle Rotglut. (Die Anwendung der doppelten Röhre empfiehlt sich, weil die entstehenden Lithiumdämpfe das Porzellan angreifen und fast immer ein Zerspringen der Röhre verursachen würden. Das Vakuum ist notwendig, weil bei Rotglut Lithium alle Gase, mit Ausnahme der Edelgase, absorbiert.) Zu hohes Erhitzen ist zu vermeiden, weil bei heller Rotglut Lithiumkarbid sich sehr rasch in Kohlenstoff und Lithium zersetzt.

Eigenschaften: Graue, manchmal durch etwas Eisen gelb gefärbte Masse. Zersetzt Wasser in der Kälte unter Entwicklung von reinem Azetylen.

Lithiumkarbonat, Li_2CO_3.

Verarbeitung von Lepidolith auf Lithiumkarbonat.

Für die Darstellung von Lithiumpräparaten aus Mineralien kommt vorzugsweise der Lepidolith in Betracht, dessen Zusammensetzung (Fundort Bozena in Mähren) folgende ist:

Kieselsäure	50,32 %	Caesiumoxyd	Spur
Tonerde	22,54 %	Lithiumoxyd	0,70 %
Eisenoxyd	0,73 %	Lithiumfluorid	0,99 %
Kalk	1,01 %	Natriumfluorid	1,77 %
Magnesia	0,51 %	Kaliumfluorid	12,06 %
Rubidiumoxyd	0,24 %	Wasser	3,12 %

Nach dem Verfahren von Schrötter[1]) verarbeitet man Lepidolith und auch andere Lithionglimmer zweckmässig folgendermassen: Man schmilzt das Mineral bei Rotglühhitze, wobei es wegen des eintretenden starken Schäumens notwendig ist, umzurühren. Die Schmelze wird mit einem eisernen Löffel ausgeschöpft und in Wasser rasch abgekühlt. Der Tiegel wird hierauf von neuem beschickt. Die milchweisse oder glasige Masse wird gepulvert, geschlämmt und der breiartigen Masse allmählich die Hälfte der erforderlichen Menge Salzsäure (1 Teil Lepidolith erfordert 2 Teile HCl vom spez. Gew. 1,2) zugesetzt; das Gemisch darf dabei nicht erstarren, sondern muss breiig bleiben. Nach 24 Stunden wird unter fortwährendem Rühren zum Kochen erhitzt und der Rest Salzsäure zugegeben. Nachdem diese mehrere Stunden gewirkt hat, ist die Kieselsäure — mehr pulverig als gelatinös — abgeschieden. Eine abfiltrierte Probe muss so sauer sein, dass einige Tropfen einer Lösung von Natriumkarbonat keinen bleibenden Niederschlag hervorrufen. Man setzt hierauf zur Oxydation des Eisens Salpetersäure hinzu, filtriert und fällt aus der kochenden

[1]) J. prakt. Chem. **93** (1864) 275.

Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung Fe, Al, Ca, Mg, Mn usw. Das alkalische Filtrat wird eingedampft; hiebei sich noch ausscheidende kleine Mengen der Karbonate von Mn, Mg usw. werden durch Filtrieren entfernt; aus der klaren Flüssigkeit wird durch Zugeben von Soda und weiteres Eindampfen Lithiumkarbonat gefällt.

Zur Reinigung wird das so erhaltene Lithiumkarbonat wiederholt in Salzsäure gelöst, mit einem Gemisch von Ammoniumkarbonat und Ammoniak gefällt, abgepresst und mit Weingeist gewaschen. Ueber die absolute Reinigung (für Atomgewichtsbestimmungen) siehe Diehl[1]) und Stas[2]).

Im Laboratorium wird Lithiumkarbonat am besten durch Fällen von Lithiumchloridlösungen mit Ammoniumkarbonat in der Wärme dargestellt.

Eigenschaften: Farblose Kristalle (am besten erhalten, wenn man die kalt gesättigte Lösung zum Sieden erhitzt), die bei 699° schmelzen, alkalisch reagieren und laugenhaft schmecken. 100 Teile Wasser lösen bei 13° 0,769 Teile Salz, bei 102° 0,796 Teile wenn $^1/_4$ Stunde, 0,995 Teile wenn $^1/_2$ Stunde gekocht wird. Ein Gehalt des Wassers an Kohlensäure erhöht die Löslichkeit; vom Bikarbonat lösen sich bei 13° 5,501 Teile.

Prüfung[3]).

Chlorwasserstoffsäure. Die mit Hilfe von überschüssiger Salpetersäure hergestellte wässerige Lösung (1 + 49) darf durch Silbernitrat höchstens opalisierend getrübt werden.

Schwefelsäure. Bariumnitratlösung darf keine Veränderung hervorrufen.

Schwermetalle. Die Lösung darf nach dem Uebersättigen mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden.

Kalziumsalze. Die gleiche Lösung darf mit Ammoniumoxalat keine Trübung hervorrufen.

Magnesiumsalze. 1 g Lithiumkarbonat in verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak neutralisiert, darf mit Natriumphosphat keinen Niederschlag geben.

Kalium- und Natriumsalze. 0,2 g Lithiumkarbonat in 1 ccm Salzsäure gelöst, muss, zur Trockene abgedampft, einen in 3 ccm Weingeist klar löslichen Rückstand geben.

[1]) Ann. **121** (1862) 93.

[2]) Atomgew. und Proportionen, S. 279.

[3]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II, 72.

Natrium, Na.

Metallisches Natrium wird technisch im grossen dargestellt und ist in nahezu reinem Zustande billig käuflich zu erhalten. Seine gewöhnliche Verunreinigung ist elementarer Wasserstoff, welcher im Metall gelöst enthalten ist; es kann davon nur durch langes Erhitzen im Vakuum befreit werden.

Darstellung von fein verteiltem Natrium.

1. Fein verteiltes Natrium lässt sich auf folgende Weise[1]) herstellen: Man erwärmt Natrium unter Petroleum oder Xylol auf etwa 120° in einer Kochflasche, verkorkt dann die Flasche und schüttelt kräftig um. Darauf lässt man nach Entfernung des Stöpsels ruhig erkalten, wobei das Natrium seine feine Granulierung beibehält. Die Flüssigkeit wird dann abgegossen und das Metall durch Petroläther, der auf 50° erwärmt ist, abgewaschen. Um das granulierte Natrium vor dem Gebrauch rasch trocknen zu können, bewahrt man es unter niedrig siedendem Ligroin auf.

2. Nach Brühl[2]) erhält man bequem und vollkommen gefahrlos Natriumstaub auf folgende Weise: In einem Glasrundkolben wird Natrium unter Xylol bis zum lebhaften Sieden des letzteren erhitzt, der Kolben mit einem Kork verschlossen, mit einem Handtuch umwickelt und heftig geschüttelt. Das Metall befindet sich dann in einem äusserst fein verteilten, staubförmigen und sehr reaktionsfähigen Zustande. Man kann so 50 bis 60 g Metall in einer Portion verarbeiten und braucht hiezu nicht viel mehr Minuten als Stunden zur Herstellung seiner gleichen Menge feinen Drahtes erforderlich sind. Die Korngrösse des Metalles kann je nach Bedarf durch die Stärke des Schüttelns beliebig variiert werden bis zu einer mit dem blossen Auge nicht mehr wahrnehmbaren Korngrösse. Nach obigem Autor macht diese Methode eine Natriumpresse oder Schnitzelmaschine entbehrlich. Der Staub haftet nicht am Glase und lässt sich deshalb auch mit dem Xylol quantitativ in ein anderes Gefäss überführen; das Xylol kann durch Dekantation entfernt und durch ein anderes Medium (z. B. Aether) ersetzt werden.

3. Fein gekörntes Natrium erhält man nach Levy und Androcci[3]) durch Schmelzen von metallischem Natrium unter Paraffin, indem Natriummetall (je 100 g) in die sechsfache Menge geschmolzenen Paraffins eingetragen und die Masse erhitzt wird, bis die Temperatur des Paraffins auf 120—125° gestiegen ist. Das flüssige Natrium sammelt sich

[1]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden der org. Chemie, 3. Aufl. (1903) S. 976.

[2]) Ber. **35** (1902) 3516, Anmerkung.

[3]) Ber. **21** (1888) 1464. Anmerkung.

am Boden des Gefässes an und verteilt sich, wenn der Kolbeninhalt etwa 10 Minuten ununterbrochen tüchtig und richtig schnell durcheinandergejagt wird, in äusserst feine Kügelchen von $^1/_5$—$^1/_{10}$ mm Durchmesser. Das flüssige Paraffin entfernt man zum grössten Teil durch Dekantieren, die letzten Reste werden durch Waschen mit etwa 50° warmem Ligroin fortgeschafft. Das auf diese Weise erhaltene Natrium ist nach obigen Autoren viel feiner und gleichmässiger verteilt als das durch Schmelzen unter hochsiedendem Petroleum erhaltene.

Verarbeitung von Natriumrückständen.

Die durch das Beschneiden des käuflichen, unter Petroleum aufbewahrten Natriummetalles sich ansammelnden Rückstände schmilzt man unter Toluol zusammen[1]). Man erhält so einen blanken Regulus, der sich von den durchsichtigen Krusten leicht trennt.

Eigenschaften: Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich, bei 90° flüssig. Oxydiert sich an feuchter Luft rasch zu Natriumhydroxyd, welches das übrige Metall als Rinde umgibt. Reagiert, auf Wasser geworfen, sehr lebhaft unter Bildung von Natronlauge und Entwicklung von Wasserstoff; nach kurzer Einwirkung tritt gewöhnlich Explosion (Vorsicht, Schutzbrille!) des gebildeten Knallgases ein.

Prüfung[1]).

a) Fremde Metalle. 1 g Natrium wird vom anhaftenden Petroleum durch Abwischen mit Filtrierpapier befreit und, in kleine Stückchen zerschnitten, auf 20 ccm kaltes Wasser geworfen. Die auf diese Weise erhaltene Natronlauge soll durch Schwefelammonium nicht verändert werden. b) Eine andere ebenso bereitete Portion Natronlauge darf nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erleiden.

Bemerkung. Die Aufbewahrung des Natriummetalles geschieht unter neutral reagierendem Petroleum oder unter neutralem flüssigem Paraffin (Paraffinum liquidum, Vaselinöl).

Natriumamalgam.

Die Darstellung von niedrigprozentigem Natriumamalgam geschieht dadurch, dass man reines, trockenes Quecksilber in einer Porzellanschale auf etwa 50° erwärmt und die berechnete Menge blankes Natriummetall einträgt. Man verfährt dabei so, dass man frisch geschnittene Natriumstückchen von der Grösse eines Zehnpfennigstückes an einem langen,

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

spitzen Glasstab aufspiesst und auf den Boden der Porzellanschale unter das Quecksilber drückt. Die Vereinigung erfolgt lebhaft und unter Feuererscheinung (Abzug! Schutzbrille! Handschuhe!). Zuletzt rührt man das heisse Amalgam mit dem Glasstab durch.

5proz. Natriumamalgam stellt man nach Lassar-Cohn[1]) in der Weise dar, dass man das Quecksilber in Portionen von je 10 ccm in kleine Porzellanschalen bringt und je 7 g Natrium ziemlich schnell einträgt. Das noch warme Amalgam lässt sich aus den Schälchen gut herausnehmen, weil es nach dem letzten Eintragen des Natriums und nach gutem Rühren getrennte Kugeln darstellt. In einer Stunde kann man etwa 10 Portionen nebeneinander fertig stellen.

Zur Aufbewahrung schmilzt man das Amalgam unter einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre in Glasröhren ein.

Eine einfache Methode zur Herstellung von Natriumamalgam in Blättchen[2]) besteht darin, dass das heisse, noch flüssige Amalgam unter beständigem mechanischem Rühren in Xylol eingegossen und nach dem Abfiltrieren getrocknet wird.

Eigenschaften: Natriumamalgam mit bis zu 1% Natrium ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, mit 2% oder mehr fest und kristallinisch. An der Luft überzieht sich das Natriumamalgam mit einer Kruste von Natriumhydroxyd; mit Wasser zersetzt es sich (jedoch langsamer als reines Natrium) unter Wasserstoffentwicklung.

Natriumhydrid, NaH.

Natriumhydrür.

Reines Natriumhydrid stellt man nach Moissan[3]) in folgender Weise dar: Man bringt ganz blanke Natriumdrähte in ein Eisenschiffchen und setzt dieses in eine Glasröhre, welche von einem Strom reinen Wasserstoffes durchstrichen ist. Alle diese Manipulationen müssen, damit das Natrium blank bleibt, in einer Atmosphäre von absolut trockener Kohlensäure ausgeführt werden. Das Wasserstoffgas stellt man dar durch Einwirkung von verdünnter, arsenfreier Schwefelsäure auf Zink: man leitet das Gas zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffes trocken durch eine glühende Röhre, welche Kupferspäne enthält, und trocknet es dann vollständig durch Ueberleiten über geschmolzenes Aetzkali und über blanke Natriumdrähte, welche sich in zwei Eprouvetten befinden. Die verschiedenen Teile des Apparates werden durch Bleiröhren verbunden, die

[1]) Arbeitsmethoden der org. Chemie, 3. Aufl. (1903) S. 989.
[2]) Hirschfelder u. Hart, J. Ind. Eng. Chem. **12** (1920) 499.
[3]) Compt. rend. **134** (1902) 72.



Verbindungen selbst mit Gummilack hergestellt. Man hält während der Operation den Wasserstoffdruck etwas höher als der Atmosphärendruck ist.

Man erhitzt nun die horizontale Röhre mit dem Natrium auf einem Gasofen auf 370° und richtet die Heizung so ein, dass der hintere Teil des Rohres etwas weniger stark erhitzt wird als der vordere. Unter diesen Umständen kondensiert sich das Hydrid hinter dem Schiffchen, welches Natrium enthält. Nach Beendigung des Versuches lässt man den Apparat erkalten, zieht das Schiffchen aus dem Glasrohr heraus und verschliesst die Röhre an beiden Enden. Man lässt das Natriumhydrid am besten gleich in der Röhre, da ein Umfüllen, ohne dass Zersetzung eintritt, sehr schwer ist.

Eigenschaften: Durchsichtige Kristalle, die an der Luft unter Anziehung von Feuchtigkeit Wasserstoff entwickeln und sich manchmal von selbst entzünden. Mit trockenem Sauerstoff entzündet sich das Hydrid erst bei etwa 230°.

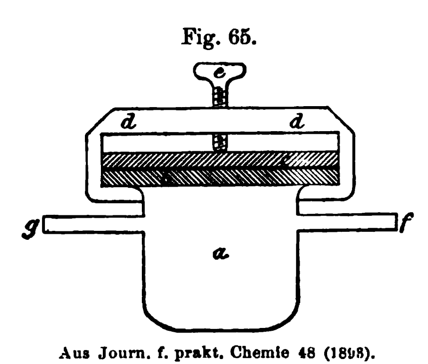
Natriumhydroxyd, NaOH.

Natriumhydrat, Aetznatron, Natrium hydricum, Natrium causticum.

I. Festes Natriumhydroxyd.

Das Natriumhydroxyd kommt im Laboratorium in drei verschiedenen Handelsarten zur Verwendung [1]):

Fig. 65.



Aus Journ. f. prakt. Chemie 48 (1893).

1. Natrium hydricum purissimum e natrio.
2. Natrium hydricum purum alcohole depuratum.
3. Natrium hydricum depuratum.

Diese drei Präparate unterscheiden sich hauptsächlich durch den Gehalt an Chlorid, Sulfat, Kieselsäure und Tonerde.

Unter „kaustischer Soda" versteht man ein Produkt, welches im wesentlichen aus Natriumhydrat besteht, meistens aber durch Natriumkarbonat verunreinigt ist.

Ganz reines Aetznatron, dem nur etwas metallisches Eisen beigemengt ist, kann man nach einer Vorschrift von Rosenfeld [2]) darstellen, indem man Natrium unter Ausschluss von Luftsauerstoff (der zu Knallgasexplosionen führen kann) auf Wasserdampf einwirken lässt. Als Zersetzungsgefäss verwendet man den in Fig. 65 abgebildeten Apparat.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.
[2]) J. prakt. Chem. (2) 48 (1893) 600.

bestehend aus dem Eisentiegel a, dessen Mündung durch eine auf den vorspringenden Rand b aufgeschliffene Eisenplatte c mit Hilfe eines mit Schraube e versehenen Bügels d luftdicht geschlossen wird; von den beiden Seitenröhren f und g dient die eine zum Einblasen von Wasserdampf, die andere zur Ableitung des Wasserstoffes. Wird das Einleiten von Wasserdampf nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung rechtzeitig unterbrochen, so erhält man festes Aetznatron, dem etwas metallisches Eisen in fein verteilter Form beigemengt ist.

II. Wässeriges Natriumhydroxyd (Natronlauge).

Natronlauge stellt man im allgemeinen dar durch Lösen von festem Natriumhydroxyd in destilliertem Wasser, Absetzenlassen der unlöslichen Verunreinigungen in einer gegen die Kohlensäure der Luft durch ein Natronkalkrohr geschützten hohen Stöpselflasche, und Abhebern der klaren Lösung.

Kleine Mengen reiner Natronlauge stellt man oft dar durch Eintragen von erbsengrossen, blanken Natriumstückchen in destilliertes Wasser, welches sich in einer Silberschale befindet (Schutzbrille! Abzug!)[1]).

Um aus rohem Aetznatron eine kohlensäurefreie Lauge zu erhalten, löst man 1 kg davon in einem eisernen Topf von 5—6 Liter Inhalt in 3 Liter Wasser auf, kocht und rührt allmählich 250 g gebrannten Kalk, der in einem kleinen Topf mit wenig heissem Wasser gelöscht und dann mit $^1/_2$ Liter heissem Wasser zu Kalkmilch angerührt ist, in die siedende Lösung ein. Hierauf wird die Lauge in eine durch Ausspülen mit heissem Wasser vorgewärmte, hohe Flasche gefüllt und gut verschlossen. Nach eintägigem Stehen wird die klare Flüssigkeit mittels Heber abgezogen.

Aufbewahrung[2]). Natronlauge soll in Flaschen mit Glasstopfen aufbewahrt werden. Um das Einkitten der Stopfen zu verhindern, bestreiche man die Stopfen mit Paraffin. Kautschukstopfen eignen sich weniger, da sie schlüpfrig werden und dann bei geringer Ausdehnung der im Gefässe eingeschlossenen Luft aus dem Glase herausspringen.

Eigenschaften: Weisse, durchsichtige, kristallinische Masse vom spez. Gew. 2,13, die bei Rotglühhitze schmilzt und bei höherer Temperatur verdampft, ohne Wasser abzugeben. Aus der Luft zieht Aetznatron begierig Kohlensäure an. In Wasser löst es sich leicht unter Erwärmung.

---

[1]) S. a. Z. anorg. Chem. **41** (1904) 474.

[2]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. (1910), II., 62.

Tabelle der Volumgewichte von Natronlaugen verschiedener Konzentrationen (berechnet von Lunge):

Spez. Gew.	Baumé	Twaddell	Prozent Na_2O	Prozent NaOH	1 cm enthält kg	
					Na_2O	NaOH
1,007	1	1,4	0,47	0,61	4	6
1,014	2	2,8	0,93	1,20	9	12
1,022	3	4,4	1,55	2,00	16	21
1,029	4	5,8	2,10	2,71	22	28
1,036	5	7,2	2,60	3,35	27	35
1,045	6	9,0	3,10	4,00	32	42
1,052	7	10,4	3,60	4,64	38	49
1,060	8	12,0	4,10	5,29	43	56
1,067	9	13,4	4,55	5,87	49	63
1,075	10	15,0	5,08	6,55	55	70
1,083	11	16,6	5,67	7,31	61	79
1,091	12	18,2	6,20	8,00	68	87
1,100	13	20,0	6,73	8,68	74	95
1,108	14	21,6	7,30	9,42	81	104
1,116	15	23,2	7,80	10,06	87	112
1,125	16	25,0	8,50	10,97	96	123
1,134	17	26,8	9,18	11,84	104	134
1,142	18	28,4	9,80	12,64	112	144
1,152	19	30,4	10,50	13,55	121	156
1,162	20	32,4	11,14	14,37	129	167
1,171	21	34,2	11,73	15,13	137	177
1,180	22	36,0	12,33	15,91	146	188
1,190	23	30,0	13,00	16,77	155	200
1,200	24	40,0	13,70	17,67	164	212
1,210	25	42,0	14,14	18,58	174	225
1,220	26	44,0	15,18	19,58	185	239
1,231	27	46,2	15,96	20,59	196	253
1,241	28	48,2	16,76	21,42	208	266
1,252	29	50,4	17,55	22,64	220	283
1,263	30	52,6	18,35	23,67	232	299
1,274	31	54,8	19,23	24,81	245	316
1,285	32	57,0	20,00	25,80	257	332
1,297	33	59,4	20,80	26,83	270	348
1,308	34	61,6	21,55	27,80	282	364
1,320	35	64,0	22,35	28,83	295	381
1,332	36	66,4	23,20	29,93	309	399
1,345	37	69,0	24,20	31,22	326	420
1,357	38	71,4	25,17	32,47	342	441
1,370	39	74,0	26,12	33,69	359	462
1,383	40	76,6	27,10	34,96	375	483
1,397	41	79,4	28,10	36,25	392	506
1,410	42	82,0	29,05	37,47	410	528
1,424	43	84,8	30,08	38,80	428	553
1,438	44	87,6	31,00	39,99	446	575
1,453	45	90,6	32,10	41,41	466	602
1,468	46	93,6	33,20	42,83	487	629
1,483	47	96,6	34,40	44,38	510	658
1,498	48	99,6	35,70	46,15	535	691
1,514	49	102,8	36,90	47,60	559	721
1,530	50	106,0	38,00	49,02	581	750

Tabelle der Volumgewichte nach Schiff[1]) (berechnet von Gerlach[2]):

Prozentgehalt der Lösung an NaOH	Spez. Gew.	Prozentgehalt der Lösung an NaOH	Spez. Gew.	Prozentgehalt der Lösung an NaOH	Spez. Gew.
1	1,012	21	1,236	41	1,447
2	1,023	22	1,247	42	1,456
3	1,035	23	1,258	43	1,468
4	1,046	24	1,269	44	1,478
5	1,059	25	1,279	45	1,488
6	1,070	26	1,290	46	1,499
7	1,081	27	1,300	47	1,508
8	1,092	28	1,310	48	1,519
9	1,103	29	1,321	49	1,529
10	1,115	30	1,332	50	1,540
11	1,126	31	1,343	51	1,550
12	1,137	32	1,351	52	1,560
13	1,148	33	1,363	53	1,570
14	1,159	34	1,374	54	1,580
15	1,170	35	1,384	55	1,591
16	1,181	36	1,395	56	1,601
17	1,192	37	1,405	57	1,611
18	1,202	38	1,415	58	1,622
19	1,213	39	1,426	59	1,633
20	1,225	40	1,437	60	1,643

Prüfung[3]).

I. Natrium hydr. puriss. e Natrio.

Sulfat. Die Lösung von 3 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser wird mit 15 ccm Salzsäure (1,124) angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit Bariumchlorid versetzt. Nach fünfzehnstündigem Stehen darf keine Ausscheidung von Bariumsulfat erfolgt sein.

Chlorid. Die Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und 10 ccm Salpetersäure (1,153) darf auf Zusatz von einigen Tropfen Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Nitrat. Man versetzt eine Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure, einem Tropfen Indigolösung (1:1000), einem Körnchen Natriumchlorid und hierauf mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die blaue Färbung dieser Mischung soll beim Umschütteln nicht verschwinden.

Kieselsäure. 5 g Natriumhydroxyd werden in einer Platinschale in 25 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm Salzsäure (1,124) auf

[1]) Ann. **107** (1858) 300.

[2]) Z. analyt. Chem. **8** (1869) 279.

[3]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird eine halbe Stunde auf dem Sandbade bei ca. 120° getrocknet und hierauf in 10 ccm Salzsäure (1,124) und 90 ccm Wasser gelöst. Ein etwa unlöslicher Rückstand wird abfiltriert und ausgewaschen; derselbe betrage nach dem Glühen nicht mehr als 0,001 g.

Tonerde, Kalk und Schwermetalle. 5 g Natriumhydroxyd sollen sich in 10 ccm Wasser klar und farblos lösen. Zu dieser Lösung fügt man 30 ccm verdünnte Essigsäure (1,041), sodann 10 ccm Ammoniaklösung (0,96), verdünnt mit 55 ccm Wasser und erhitzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Sodann gibt man 2 oder 3 Tropfen Ammoniaklösung zu und lässt 12 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit darf sich keine oder doch nur eine äusserst geringe flockige Abscheidung gebildet haben. In letzterem Falle wird der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Das Gewicht desselben betrage nach dem Glühen höchstens 0,0005 g. Mit dem Filtrat werden folgende Prüfungen ausgeführt:

Kalk. 50 ccm des Filtrates versetzt man mit einigen Kubikzentimetern Ammoniumoxalatlösung. Nach 2stündigem Stehen darf eine Abscheidung von Kalziumoxalat nicht erfolgt sein.

Schwermetalle. Zu 50 ccm Filtrat fügt man einige Tropfen Schwefelammonium, wodurch eine Veränderung nicht eintreten darf.

II. Natrium hydr. pur. (alcohol. depur.).

Sulfat. Die Lösung von 3 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser wird mit 15 ccm Salzsäure (1,124) angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit Bariumchloridlösung versetzt. Die Flüssigkeit darf nur schwache Trübung zeigen; sie soll in einem 2 cm weiten Reagenzglase noch durchsichtig sein.

Chlorid. Die Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und 10 ccm Salpetersäure (1,153) darf auf Zusatz von einigen Tropfen Silbernitratlösung nur opalisieren, aber keinen Niederschlag zeigen.

Nitrat. Wird ausgeführt, wie bei Natrium hydricum puriss. e Natrio beschrieben wurde.

Kieselsäure. 5 g Natriumhydroxyd werden in einer Platinschale in 25 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm Salzsäure (1,124) auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird auf dem Sandbade eine halbe Stunde bei ca. 120° getrocknet und hierauf in 10 ccm Salzsäure (1,124) und 90 ccm Wasser gelöst. Ein etwa unlöslicher Rückstand wird abfiltriert und ausgewaschen; derselbe betrage nach dem Glühen nicht mehr als 0,0025 g.

T o n e r d e , K a l k u n d S c h w e r m e t a l l e. 5 g Natriumhydroxyd sollen sich in 20 ccm Wasser klar und farblos auflösen. Diese Lösung wird auf 100 ccm verdünnt, mit 30 ccm verdünnter Essigsäure (1,04) und darauf mit 10 ccm Ammoniaklösung (0,96) versetzt; es darf innerhalb 5 Minuten höchstens schwache Trübung, aber keine Abscheidung von Tonerdeflocken erfolgen und auf Zusatz von Ammoniumoxalatlösung und Schwefelammonium nicht sogleich eine Veränderung eintreten.

Natronkalk.

Natrium hydricum cum Calce.

Das als Natronkalk bezeichnete Produkt, das in der analytischen Chemie, ferner als Trockenmittel und zur Entfernung von Kohlensäure aus Gasgemischen in der präparativen Chemie sehr häufige Anwendung findet, wird dargestellt durch Erhitzen von gleichen Teilen Aetznatron und gebranntem Kalk zum Glühen. Nach dem Erkalten wird die erhaltene Masse zerstossen und in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt.

E i g e n s c h a f t e n : Weisse, bröcklige, poröse Masse.

P r ü f u n g.

Z u r e i c h l i c h e r G e h a l t a n K a r b o n a t. Natronkalk darf beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure nicht lebhaft aufbrausen.

S t i c k s t o f f. Natronkalk darf beim Glühen in einem Probierrohr kein Ammoniak entwickeln, also feuchtes rotes Lackmuspapier nicht bläuen.

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2.

Natriumperoxyd, Natrium peroxydatum.

Natriumsuperoxyd ist ein grosstechnisch dargestelltes Produkt. Im Laboratorium lässt es sich gewinnen, indem man metallisches Natrium in einem entsprechenden Aluminiumgefäss (mit Gaszuleitungs- und Ableitungsrohr) auf 300° erhitzt und kohlensäurefreie, trockene Luft bis zur völligen Verbrennung des Natriums überleitet[1]).

E i g e n s c h a f t e n : Reines Natriumsuperoxyd ist rein weiss. (Das technische Produkt besitzt gewöhnlich eine schwach gelbe Färbung.) Beim Erhitzen wird es vorübergehend gelb. Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur erhitzt es sich stark und löst sich unter teilweiser Zersetzung; beim Kochen entwickelt die Lösung weiterhin noch Sauerstoff. Bei Anwendung von Eiswasser oder zerstossenem Eis ist die Zersetzung viel geringer.

[1]) Ber. 31 (1898) 451.

Prüfung[1]).

Sulfat. 5 g Natriumsuperoxyd werden in kleinen Mengen in eine Mischung von 25 ccm Salzsäure (1,124) und 100 ccm Wasser eingetragen. Die klare Lösung darf nach Zusatz von Bariumchloridlösung und nach 12stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

Halogene. 3 g Natriumsuperoxyd werden in kleinen Mengen in einer Mischung von 20 ccm Salpetersäure (1,153) und 100 ccm Wasser eingetragen. Die klare Flüssigkeit darf durch Silbernitrat höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Phosphat. Man trägt 2,5 g Natriumsuperoxyd in kleinen Mengen in eine Mischung von 20 ccm Salpetersäure (1,153) und 100 ccm Wasser ein. Nach Zusatz von 25 ccm einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat soll beim Erwärmen auf 30—40° innerhalb 2 Stunden keine Abscheidung eines gelben Niederschlages eintreten.

Stickstoff. 1 g Natriumsuperoxyd wird in einem geräumigen Nickeltiegel mit 0,2 g reinem Traubenzucker unter grosser Vorsicht gemischt. Man bringt die Mischung zum Verpuffen, indem man den Boden des bedeckten Tiegels schwach erhitzt. Der erkaltete Verpuffungsrückstand wird in 5 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Schichtet man einige Kubikzentimeter dieser Flüssigkeit über 5 ccm Diphenylaminlösung, welche aus 0,2 g Diphenylamin, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 2 ccm Wasser hergestellt wird, so darf an der Berührungsfläche keine Blaufärbung eintreten.

Schwermetalle. 5 g Natriumsuperoxyd sollen sich bei vorsichtigem Eintragen in 100 ccm Wasser völlig klar und fast farblos lösen. 40 ccm dieser Lösung dürfen nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure (1,124) durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. 40 ccm der alkalischen Lösung sollen durch einige Tropfen Schwefelammoniumlösung keine Fällung geben; ferner darf die Flüssigkeit weder braun noch grün werden.

Natriumsuperoxydhydrat, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$.

1. Nach de Forcrand[2]) trägt man in vier Teile Wasser von 0° einen Teil Natriumsuperoxyd ein, wobei man durch Kühlung dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Die erhaltene klare Lösung wird rasch auf 0° abgekühlt, worauf das Natriumsuperoxydhydrat auskristallisiert.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) Compt. rend. **129** (1899) 1246.

2. Nach Schöne[1]) vermischt man 10proz. Natronlauge mit 3—4proz. Wasserstoffsuperoxyd in äquivalenten Mengen, versetzt das Gemisch mit dem $1^1/_2$—2fachen Volumen Alkohol und lässt die Flüssigkeit gut verschlossen 24 Stunden lang an einem kühlen Ort stehen. Es bildet sich dann eine reichliche Abscheidung grosser Kristalle von Natriumsuperoxydhydrat. Man saugt die Mutterlauge ab und presst die Kristalle zwischen Filtrierpapier ab, wobei man möglichst dafür sorgt, dass sie nicht mit der Kohlensäure der Luft in Berührung kommen.

Eigenschaften: Farblose tafelige Kristalle, die bei 30° im Kristallwasser schmelzen. Wird beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen infolge von Zersetzung allmählich feucht, fängt dann an zu zerfliessen und geht langsam vollständig in Natriumhydroxyd über.

Natrylhydroxyd, NaOOH.

Zur Darstellung von Natrylhydroxyd wird nach Tafel[2]) folgendermassen verfahren: Man schüttelt 12 g käufliches Natriumsuperoxyd mit 200 g stark gekühltem absoluten Alkohol in einem verschlossenen Kolben. Dabei geht ein Teil in Lösung, ein anderer verteilt sich als weisse, sandige Masse in der Flüssigkeit und setzt sich bei einigem Stehen als weisser Schlamm ab. Ein weiterer, kleiner Teil, aus kompakteren Stückchen bestehend, bleibt unverändert. Dieser Teil kann leicht entfernt werden, wenn man die ganze Flüssigkeit unter Umrühren mit einem Glasstab durch ein grobmaschiges Koliertuch laufen lässt. Sehr häufig entzündet sich die auf dem Koliertuch zurückbleibende Masse nach einiger Zeit von selbst. Man tut daher gut, das ganze Tuch, sobald die Flüssigkeit durchgegangen ist, in Wasser zu werfen. Die kolierte Aufschlämmung wird noch einige Zeit unter guter Kühlung kräftig geschüttelt und dann in einem möglichst kühlen Raum auf ein Saugfilter filtriert, mit viel gekühltem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Nun wird die Masse rasch in eine Reibschale gebracht, welche in einem vorher gekühlten, mit Schwefelsäure und Natronkalk beschickten Exsikkator stand, vorsichtig mit einem ebenfalls kalten Pistill zerrieben und der Exsikkator evakuiert. Während des Evakuierens wird ein langes, mit Chlorkalzium und Natronkalk beschicktes Rohr vorgelegt. Der Exsikkator wird im Eisschrank aufbewahrt und erst kurz vor dem Oeffnen auf Zimmertemperatur gebracht.

Eigenschaften: Weisses, sandiges Pulver, das sich in Wasser unter geringerer Wärmeentwicklung löst als das Natriumsuperoxyd.

[1]) Ann. **193** (1878) 252.
[2]) Ber. **27** (1894) 2297.

Ziemlich unbeständig; verliert schon bei 0° allmählich Sauerstoff und färbt sich dabei in 1—2 Tagen gelblich. Beim Berühren des trockenen Pulvers mit einem warmen Glasstab pflanzt sich die Zersetzung unter vorübergehender Orangefärbung rasch durch die ganze Masse fort.

Natriumamid, $NaNH_2$.

Natriumamid wird erhalten durch Erhitzen von metallischem Natrium in einem Strom von trockenem Ammoniakgas. Da Glas von der Reaktionsmasse stark angegriffen wird, ist es nicht möglich, Natriumamid in Glasgefässen darzustellen.

Ueber eine Darstellung in kleinerem Maßstab siehe unter „Stickstoffwasserstoffsäure" Seite 135.

Grössere Mengen Natriumamid lassen sich nach Titherley[1]) in folgender Weise darstellen: Man benutzt als Reaktionsgefäss eine polierte, eiserne Retorte mit aufschraubbarem Helm, die genügend gross ist, um 500 g Natrium aufzunehmen. Das Ammoniakgas muss vollständig getrocknet sein; das Trocknen geschieht durch Ueberleiten über geschmolzenes Aetzkali und über metallisches Natrium (in Drahtform), welch letzteres sich in einer langen Röhre befindet und dazu dient, vorhandenen Sauerstoff und die letzte Spur von Feuchtigkeit zu entfernen. Die Luft in der Retorte wird zunächst durch einen raschen Ammoniakstrom verdrängt, der mittels einer bis fast auf die Oberfläche des Natriums reichenden Glasröhre eingeleitet wird. Die Retorte wird dann durch einen dreifachen Bunsenbrenner auf 300—400° erhitzt, was zur Folge hat, dass die Reaktion in den ersten 3—4 Stunden sehr rasch vor sich geht. Gegen Ende des Versuches wird die Umsetzung langsamer, so dass zu ihrer Vollendung ein beträchtlicher Ammoniaküberschuss nötig ist. Wenn das aus der Retorte abziehende Gas keinen Wasserstoff mehr enthält, die Umwandlung des Natriums also vollständig geworden ist, lässt man den Apparat in einem langsamen Ammoniakstrom erkalten, bricht das Natriumamid in Stücke und bewahrt es unter trockenem Aether oder Benzin auf.

Eigenschaften: Strahlige, kristallinische, weisse Masse, die bei 155° schmilzt. Wird von Wasser zersetzt unter Bildung von Ammoniak und Natronlauge; dabei entwickelt sich in der Regel infolge kleiner Einschlüsse von Natriummetall etwas Wasserstoffgas.

---

[1]) J. Chem. Soc. **65** (1884) 504.

Nitrohydroxylaminnatrium, $Na_2N_2O_3$.

Oxynitramidnatrium.

Man setzt nach Angeli[1]) zu einer konzentrierten Lösung von 3 Atomen Natrium in absolutem Alkohol eine warme gesättigte alkoholische Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat. Das ausgeschiedene Chlornatrium wird sofort an der Pumpe abfiltriert; zur erhaltenen klaren Flüssigkeit setzt man 1 Mol. Aethylnitrat. Wenn es nötig ist, kühlt man das Gefäss, in welchem man arbeitet, durch Einstellen in Wasser. Es scheidet sich bald ein weisses Pulver ab, dessen Menge beim Stehen noch wächst. Nach Verlauf einer Stunde sammelt man die Ausscheidung auf einem Filter, wäscht mit Alkohol und Aether und trocknet über Schwefelsäure.

Eigenschaften: Ganz weises Pulver. In Wasser sehr leicht löslich; die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von Stickoxyd.

Natriumhyponitrit, $Na_2N_2O_2 \cdot 5H_2O$.

Untersalpetrigsaures Natrium.

Zur Darstellung von Natriumhyponitrit verfährt man nach Divers[2]) zweckmässig folgendermassen: Man löst reines Natriumnitrat in der dreifachen Menge Wasser und fügt portionsweise $2^1/_2$ Atome Natrium hinzu in Form eines Amalgames, welches in 1600 g Quecksilber 23 g Natrium enthält. Man kühlt während der Operation mit Eiswasser, bis $^3/_4$ des Amalgames eingetragen sind, fügt das letzte Viertel der Amalgammenge rasch hinzu und entfernt die Kühlung. Man schüttelt das Gefäss nun 10—15 Minuten, wobei die Temperatur auf etwa 40° steigt und dann wieder fällt. Die wässerige Flüssigkeit und das Quecksilber werden dann in eine enghalsige Stöpselflasche gegossen, die so gross sein soll, dass sie halb gefüllt wird; die an der Wandung der ersten Flasche adhärierende wässerige Lösung wird mit 2 oder 3 ccm Wasser ebenfalls dazu gespült. Nun wird die Flasche anhaltend etwa 10 Minuten lang kräftig geschüttelt, wobei das vorhandene Hydroxylamin vollkommen reduziert wird. Man überzeugt sich davon, dass das Hydroxylamin verschwunden ist, indem man einen Tropfen der Flüssigkeit herausnimmt, verdünnt, mit einem Tropfen Silbernitratlösung versetzt und einen geringen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure hinzufügt; es darf nicht die geringste (von Silberabscheidung herrührende) schwärzliche Färbung entstehen. Während des Schüttelns der Flasche wird kein Gas entwickelt, aber es tritt starker Ammoniakgeruch auf.

[1]) Gazz. chim. ital. **26** (1896) II, 18.
[2]) J. Chem. Soc. **75** (1899) 96.

Zur Befreiung vom Ammoniak wird die nun vom Amalgam getrennte Lösung über Nacht in einer Schale in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gestellt und dann ca. 40 Stunden bei 35—40° stehen gelassen. Man filtriert dann das ausgeschiedene Salz durch einen Goochtiegel ab; um ein Auskristallisieren des Natriumhydroxydes zu verhindern, muss dies bei einer Temperatur von mehr als 15° geschehen. Das Salz wird auf dem Filter mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator gut getrocknet.

Eigenschaften: Kleine, kristallinische, runde Körner; verliert das Kristallwasser im Vakuum und sieht dann der Magnesia alba ähnlich. Leicht löslich in Wasser.

Natriumnitrit, $NaNO_2$.

Salpetrigsaures Natrium, Natrium nitrosnm.

Natriumnitrit ist ein grosstechnisch dargestelltes Produkt. Aus dem etwa 96proz. Nitrit des Handels lässt sich reines Nitrit nach Divers[1]) durch dreimaliges Umkristallisieren erhalten, wobei man die Kristalle jedesmal an der Pumpe scharf absaugt. Die konzentrierte Lösung des rohen Salzes lässt man 2 Tage stehen, damit das vorhandene Bleikarbonat sich völlig absetzt; oder man filtriert die kalte Lösung des Salzes durch ein gutes Filter (Bleikarbonat ist in der heissen Nitritlösung löslicher als in der kalten). Nachdem man das Blei entfernt hat, neutralisiert man genau mit Salpetersäure und verdunstet die Flüssigkeit dann erst zur Kristallisation.

Nach R. Weinlands Angaben schmilzt man 5 Teile Natriumnitrat mit 6 Teilen Blei in einem Porzellantiegel, zieht die Schmelze mit Wasser aus, entfernt das gelöste Bleioxyd durch Kohlensäure, lässt Natriumnitrat und Natriumkarbonat auskristallisieren, verdampft die Mutterlauge zur Trockene und kocht den Rückstand mit starkem 96proz. Alkohol aus, welcher das Natriumnitrat aufnimmt; beim Abdestillieren des Alkohols erhält man dieses als weisses Pulver.

Eigenschaften: Luftbeständige, schwach gelbgefärbte Kristalle, deren Lösung alkalisch reagiert. 6 Teile Wasser von 15° lösen 5 Teile des Salzes. Die Lösung absorbiert an der Luft langsam Sauerstoff. In Alkohol ist Natriumnitrit nur sehr wenig löslich. Schmp. 276,9° (korr.).

Prüfung[2])

Chlorid. Die Lösung von 1 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure (1,153) durch Silbernitrat nicht mehr als opalisierend getrübt werden.

[1]) J. Chem. Soc. **75** (1899) 85.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Sulfat. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure und Bariumnitratlösung nicht verändert werden.

Kaliumsalz. Durch ein Kobaltglas betrachtet, soll die durch Natriumnitrit gelb gefärbte Flamme gar nicht, oder doch nur vorübergehend rot gefärbt erscheinen.

Schwermetalle. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen durch einige Tropfen Schwefelammonium nicht verändert werden.

Natriumnitrat, $NaNO_3$.

Natronsalpeter, Chilesalpeter, Kubischer Salpeter, Natrium nitricum.

Natriumnitrat ist ein billiges Handelsprodukt. Zur Reinigung[1]) versetzt man die siedende, gesättigte Lösung mit $^1/_{10}$ ihres Gewichtes an Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35, rührt bis zum Erkalten, wäscht das abgeschiedene Kristallpulver mit 10proz. Salpetersäure und entfernt die anhängende Säure durch vorsichtiges Erhitzen.

Eigenschaften: Natriumnitrat bildet Rhomboeder des hexagonalen Systems, die bei 313° schmelzen. Beim Glühen entwickelt das Salz zuerst Sauerstoff unter Bildung von Natriumnitrit, dann ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und etwas Stickstoffdioxyd. An feuchter Luft zerfliesst das kristallisierte Salz. 100 Teile Wasser lösen bei

−6°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	
68,80	72,9	80,8	87,5	94,9	102	112	122	134	148	162	180	200	Teile Natriumnitrat.

Spez. Gew. der Lösungen bei 20,2°:

%-Gehalt $NaNO_3$:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
spez. Gew.:	1,033	1,068	1,103	1,142	1,182	1,224	1,268	1,315	1,366	1,418

Prüfung[2]).

Sulfat. Die Lösung von 3 g Natriumnitrat in 60 ccm Wasser soll auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure (1,124) und Bariumchloridlösung nach 12stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

Chlorid. Die Lösung von 1 g Natriumnitrat in 20 ccm Wasser mit einigen Tropfen Salpetersäure (1,153) angesäuert, soll durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Chlorat und Perchlorat. Wird 1 g Natriumnitrat schwach geglüht, der Glührückstand in 20 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 1 ccm Salpetersäure (1,153) versetzt, so darf auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Veränderung eintreten.

Kalk und Schwermetalle. Die Lösung von 3 g Natriumnitrat in 50 ccm Wasser soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht ver-

[1]) Lyte, Chem. News **13** (1866) 64.
[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.



ändert werden. Ferner darf die Lösung von 3 g Natriumnitrat in 50 ccm Wasser weder durch Ammoniaklösung noch durch Ammoniumoxalatlösung oder Schwefelammonium verändert werden.

Eisen. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure (1,124) durch Kaliumrhodanidlösung nicht gerötet werden.

Nitrit. Die Lösung von 1 g Natriumnitrat in 20 ccm Wasser wird mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und mit 1 ccm einer frisch bereiteten farblosen Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin (0,5:100) versetzt; es darf keine gelbe oder gelbbraune Färbung eintreten. (Sollte die Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin von vornherein gefärbt sein, so ist sie vor Benützung durch Erwärmen mit ausgeglühter Tierkohle zu entfärben.)

Jodat und Nitrit. 5 ccm der wässerigen Lösung (1:20) mit 3 oder 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung versetzt, dürfen nicht sofort blau gefärbt werden.

Kaliumsalz. Durch ein Kobaltglas betrachtet, soll die durch Natriumnitrat gelb gefärbte Flamme gar nicht, oder doch nur vorübergehend rot gefärbt erscheinen. Die Prüfung auf Kaliumsalz kann auch durch Kobaltinatriumnitrit erfolgen, indem man 3 g Natriumnitrat unter Erwärmen in 6 ccm Wasser löst und zu 3 ccm der filtrierten Lösung 1 oder 2 Tropfen einer essigsauren Lösung von Kobaltinatriumnitrit fügt. Die Flüssigkeit darf sich nicht trüben und nach 2stündigem Stehen bei ca. 50° soll die Abscheidung eines gelb gefärbten Niederschlages nicht erfolgen.

Die essigsaure Lösung von Kobaltinatriumnitrit zur obigen Prüfung wird in folgender Weise bereitet: Zu einer Lösung von 10 g kristallisiertem essigsaurem Kobalt in 25 ccm Wasser fügt man eine Lösung von 20 g reinem salpetrigsauren Natrium in 40 bis 50 ccm Wasser, welches vorher mit wenig Essigsäure angesäuert wurde. Nach 2stündigem Stehen bei ca. 50° filtriert man das Reagens. (S. a. S. 344.)

Natriumchlorid, NaCl.

Kochsalz, Natrium chloratum, Natrium muriaticum.

Das gewöhnliche Kochsalz enthält stets Natriumsulfat, Magnesiumchlorid und Kalziumsulfat. Um reines für die quantitative Analyse verwendbares Salz zu erhalten, stellt man eine konzentrierte Lösung von Kochsalz her, filtriert, wenn nötig, und sättigt sie dann in der Kälte mit Salzsäuregas. Letzteres stellt man in dem beistehenden Apparat durch langsames Zutröpfeln von englischer Schwefelsäure in konzentrierte Salzsäure mittels eines Tropftrichters dar. Die Woulffsche Flasche dient als Waschflasche und wird mit reiner konzentrierter Salzsäure beschickt. Da das Chlornatrium in konzentrierter Salzsäure fast unlöslich ist, so scheidet es

sich nach und nach in kleinen Kriställchen ab. Nachdem die Ausfällung beendet ist, saugt man die Kristallmasse auf einem Trichter ohne Filter unter Anwendung eines Platinkonus mittels der Pumpe ab, wäscht sie einige Male mit konzentrierter Salzsäure, trocknet und erhitzt dann das Salz in einer Platinschale zu schwachem Glühen. Das gereinigte Salz wird in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt. Dieses häufig benützte Verfahren liefert zwar schwefelsäurefreies Salz, aber Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid werden mitgefällt. Man befreit das käufliche Natriumchlorid von diesen Salzen sowie Kalzium-, Magnesium- und Natriumsulfat, indem man die wässerige Lösung in der Hitze tropfenweise mit Bariumchlorid versetzt, bis die gesamte Schwefelsäure gefällt ist; nach dem Absetzen filtriert man und versetzt heiss mit Soda in geringem Ueberschuss. Nach 24 Stunden filtriert man wieder, neutralisiert mit Salzsäure und bringt zur Kristallisation. Das Kaliumchlorid bleibt in der Mutterlauge (nach Weinland) [1]).

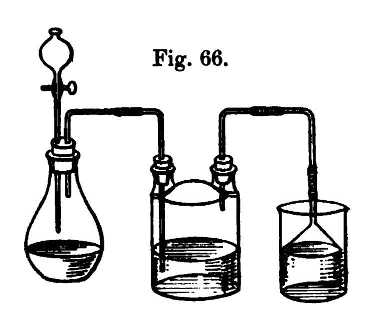


Fig. 66.

Eigenschaften: Weisse, würfelförmige Kristalle oder weisses, kristallinisches Pulver. Das spez. Gew. beträgt 2,14—2,24. Das Salz schmilzt bei 810° oder 820° und beginnt etwas darüber sich zu verflüchtigen. Die Löslichkeit des Chlornatriums beträgt etwa 36 g auf 100 g Wasser und ist von der Temperatur nur wenig abhängig. Unter —10° kristallisiert das Natriumchlorid in grossen sechsseitigen Tafeln, denen die Formel $NaCl + 2H_2O$ zukommt. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Nach Poggiale lösen 100 Teile Wasser bei

—15°	0°	5°	9°	14°	25°	40°	50°
32,73	35,52	35,63	35,74	35,87	36,13	36,64	36,98

60°	70°	80°	90°	100°	109,7°
37,25	37,88	38,22	38,87	39,61	40,35 Teile Chlornatrium.

Spezifisches Gewicht der Chlornatriumlösung nach Gerlach.

% NaCl.	Spez. Gew.	% NaCl.	Spez. Gew.	% NaCl.	Spez. Gew.	% NaCl.	Spez. Gew.
1	1,00725	8	1,05851	15	1,11146	22	1,16755
2	1,01450	9	1,06593	16	1,11938	23	1,17580
3	1,02174	10	1,07335	17	1,12730	24	1,18404
4	1,02899	11	1,08097	18	1,13523	25	1,19228
5	1,03624	12	1,08859	19	1,14315	26	1,20098
6	1,04366	13	1,09622	20	1,15107	26,395	1,20433
7	1,05108	14	1,10384	21	1,15931		

[1]) S. a. Stas, Atomgew. u. Prop. 270.

Prüfung[1]).

Sulfat. 3 g Natriumchlorid geben mit 20 ccm Wasser eine klare Lösung; wird diese mit 80 ccm Wasser verdünnt, mit 1 ccm Salzsäure (1,124) versetzt und zum Sieden erhitzt, so darf nach Zusatz von Bariumchloridlösung und nach 12stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat erfolgen.

Alkalische Erden und Schwermetalle. Die zum Sieden erhitzte Lösung von 3 g Natriumchlorid in 50 ccm Wasser soll weder durch Ammoniumoxalatlösung noch durch Natriumkarbonatlösung oder Schwefelammonium verändert werden.

Magnesia. Die Lösung von 3 g Natriumchlorid in 10 ccm Wasser darf nach Zusatz von 5 ccm Ammoniaklösung (0,96) und Ammoniumphosphatlösung nach 3stündigem Stehen keine Ausscheidung zeigen.

Jod. Werden 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, so darf eine blaue Färbung nicht eintreten.

Kaliumsalz. Versetzt man die Lösung von 1 g Natriumchlorid in 5 ccm Wasser mit Platinchloridlösung, so darf nach 2stündigem Stehen keine Abscheidung erfolgt sein.

Eisen. Die wässerige Lösung von 3 g Natriumchlorid in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure durch Kaliumrhodanidlösung nicht gerötet werden.

Ammoniumsalze. Die Lösung von 3 g Natriumchlorid in 20 ccm Wasser darf durch Nesslers Reagens nicht verändert werden.

Natriumhypochlorit, NaOCl.

Unterchlorigsaures Natrium.

Natriumhypochlorit wird im Laboratorium ausschliesslich in Form wässeriger Lösungen (Liquor Natrii hypochlorosi, Eau de Labarraque, Chlornatriumlauge) angewendet.

1. Eine Lösung mittlerer Konzentration erhält man auf folgende Weise: Man vermischt 2 kg einer Natronlauge 1 : 1 in einer grossen Standflasche mit 2 kg gestossenem Eis und leitet unter starker äusserer Kühlung des Gefässes (Kältemischung) einen kräftigen Chlorstrom so lange ein, bis eine Gewichtszunahme von 800 g erreicht ist. Die Temperatur soll dabei nie über 10° steigen. Eine so bereitete Hypochloritlösung ist, wenn sie im Dunkeln in einem kühlen Raum aufbewahrt wird, ziemlich lang ohne beträchtliche Abnahme des Wirkungswertes haltbar.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

2. Nach einer Vorschrift von Raschig[1]) gibt man in einer 10 Liter-Flasche zu 1800 ccm der gewöhnlichen technischen konzentrierten Natronlauge (35% NaOH, 40° Bé, 12,5 normal) 6 kg Eis, tariert die Flasche auf einer Wage und leitet einen kräftigen Chlorstrom ein, bis die Gewichtszunahme 710 g beträgt. Dann wird auf 10 Liter aufgefüllt. Die bis zum Schluss eiskalte Lösung enthält den zehnten Teil des angewandten Natrons unverändert. Filtriert man die reichlich abgeschiedenen Flocken von Eisenoxyd, Tonerde und Kieselsäure (aus dem technischen Natron) ab, so hält sich die Lösung monatelang unverändert.

Eigenschaften: Hypochloritlösungen sind farblose, alkalisch reagierende Flüssigkeiten, die sich je nach Konzentration und Gehalt an freiem Alkali langsam zersetzen unter Bildung von Chlorat, Chlorid und freiem Sauerstoff. Im Licht geht diese Zersetzung besonders schnell vor sich; sie vollzieht sich ferner sehr rasch, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird. Zu etwaigem Filtrieren der Lösung darf nicht Filtrierpapier verwendet werden, sondern nur Glaswolle.

Natriumchlorat, $NaClO_3$.

Natrium chloricum.

1. 100 Teile Kaliumchlorat und 60 Teile wasserfreies Natriumsulfat werden mit 600 Teilen Wasser übergossen und in der Wärme gelöst. Sofort nach dem Erkalten mischt man die Lösung mit 300 Teilen Alkohol. Nach 2 Tagen dekantiert man die Lösung, wäscht den Rückstand mit 30proz. Alkohol nach, destilliert von der Flüssigkeit den Weingeist ab und bringt diese durch Abdampfen und Stehenlassen zur Kristallisation. Durch Umkristallisieren kann das Salz gereinigt werden[2]).

2. Zur Darstellung versetzt man eine konzentrierte Lösung von 19,5 Teilen Weinsäure mit einer Lösung von 18,33 Teilen kristallisierten Natriumkarbonates in gleichviel heissem Wasser. Die so erzielte Lösung von saurem Natriumtartrat wird heiss mit einer heiss gesättigten Lösung von 16 Teilen Kaliumchlorat in 50—60 Teilen Wasser versetzt und alsdann das Ganze 24 Stunden sich selbst überlassen. Es scheidet sich hiebei die Hauptmenge des gebildeten sauren Kaliumtartrates ab, während die Flüssigkeit das leicht lösliche Natriumchlorat enthält. Man dampft dieselbe zur Trockene ein, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und bringt dann die Flüssigkeit zur Kristallisation.

Eigenschaften: Farblose Kristalle des regulären Systems — Würfel mit Tetraeder- und Dodekaederflächen. 100 Teile Wasser lösen bei 20° 99 Teile, bei 100° 232,6 Teile Natriumchlorat auf. Das Salz ist sehr schwer löslich in 90proz. Alkohol.

[1]) Ber. **40** (1907) 4586.

[2]) S. auch Ann. **47** (1846) 139.

Natriumbromid, NaBr.

Bromnatrium, Natrium bromatum.

Man mischt in einem Kolben 50 g gepulvertes Eisen und 400 g Wasser und fügt dann in kleinen Anteilen unter guter Kühlung und Schütteln nach und nach 96 g Brom hinzu. Hierauf filtriert man die schwach grünliche Flüssigkeit durch ein kleines glattes Filter in eine Porzellanschale und fügt zu der Eisenbromürlösung nochmals 32 g Brom. Die Lösung erhitzt man zum Sieden und fügt dann allmählich eine Lösung von 232 g Soda in 1 Liter Wasser unter Umrühren hinzu. Man erhitzt noch einige Zeit, damit der Eisenniederschlag sich kompakt absetzt. Die überstehende Flüssigkeit muss sehr schwach alkalisch reagieren; ist dieses nicht der Fall, setzt man noch vorsichtig soviel Soda hinzu, bis die Lösung schwach alkalisch reagiert und erhitzt noch einige Minuten. Sodann filtriert man die Lösung ab, wäscht Rückstand und Filter mit heissem Wasser nach und dampft die Lösung zur Kristallisation ein. Nach dem Erkalten sammelt man die Kristalle auf einer Nutsche. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Eindampfen noch ein Teil des Salzes gewinnen, der mehrmals umkristallisiert werden soll.

Eigenschaften: Farbloses Salz von alkalisch salzigem Geschmack. Kristallisiert bei ca. 15—20° mit $2H_2O$, oberhalb 30° wasserfrei. Das Kristallwasser wird bei 30° abgespalten, aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder Kalziumchlorid[1]). Es löst sich in 1,2 Teilen Wasser.

Spez. Gew. der Natriumbromidlösung bei 15° nach Kremers:

% NaBr	5	10	15	20	25	30	35	40
Spez. Gew.	1,040	1,080	1,125	1,175	1,226	1,281	1,344	1,410

Bei 19,5° löst absoluter Alkohol 2,21 g, absoluter Methylalkohol 17,4 g.

Natriumjodid, $NaJ \cdot 2H_2O$.

Jodwasserstoffsaures Natrium, Natrium jodatum, Natrium hydrojodatum.

Zur Darstellung übergiesst man in einer geräumigen Porzellanschale 1 Teil Eisenpulver oder Eisenfeile mit der 8fachen Menge destillierten Wassers und trägt unter Umrühren 3 Teile Jod in kleinen Portionen ein. Das Jod löst sich unter Entwicklung von Wärme zu Eisenjodür auf. Die blassgrün gefärbte Eisenjodürlösung wird von dem ungelöst gebliebenen Eisen abfiltriert, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und sodann in der Lösung noch 1 Teil Jod aufgelöst. Die auf diese Weise entstandene Eisenjodürjodidlösung wird in dünnem Strahle in eine

[1]) Atti R. Accad. di Torino 48 (1913) 735; C.B. 1913, II, 19.

siedende Lösung von 4,5 Teilen reinen kristallisierten Natriumkarbonates in 10—12 Teilen Wasser eingetragen und nach kurzem Kochen und Filtrieren die schwach alkalisch reagierende Lösung nach eventueller Neutralisation mit etwas Jodwasserstoffsäure bei mässiger Wärme direkt zur Trockene eingedampft. Der das wasserfreie Salz enthaltende Teil soll vor Licht geschützt werden. 10 Teile Jod liefern theoretisch 11,81 Teile wasserfreies Natriumjodid.

Eigenschaften: Natriumjodid kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. Wasser in monoklinen Prismen, die an trockener Luft verwittern. Ueber 40° kristallisiert die Verbindung wasserfrei in Würfeln aus. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft Feuchtigkeit und zersetzt sich in feuchtem Zustande allmählich unter Abscheidung von Jod. Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist 141°.

100 Teile Wasser lösen nach Kremers bei:

0°	158,7 Teile NaJ	80°	303 Teile NaJ
20°	178,6 „ „	100°	312,5 „ „
40°	208,4 „ „	120°	322,5 „ „
60°	256,4 „ „	140°	333,3 „ „

Natriumperjodat, $Na_2H_3JO_6$.

Ueberjodsaures Natrium.

Man trägt nach Wells[1]) 12,7 g Jod in eine 10proz. Lösung von 60 g Natriumhydroxyd ein. Die Flüssigkeit wird in einer Kochflasche zum Sieden erhitzt und unter fortgesetztem Sieden so lange mit einem kräftigen Chlorstrom behandelt, bis der plötzlich gebildete beträchtliche Niederschlag ein Stossen der Flüssigkeit verursacht. Die Flamme wird dann sofort entfernt; man setzt das Einleiten von Chlor fort, bis der Niederschlag nicht mehr zunimmt, filtriert dann, solange die Flüssigkeit noch warm ist, auf einem Büchnerschen Trichter und wäscht mit kaltem Wasser gründlich aus. Das Salz wird auf einem Dampfbade getrocknet. Ausbeute etwa 22 g.

Eigenschaften: Weisses Kristallmehl, das sich kaum in kaltem, sehr wenig in heissem Wasser, sehr leicht in verdünnter Salpetersäure löst.

Natriumsulfid, $Na_2S \cdot 9H_2O$.

Natriummonosulfid, farbloses Schwefelnatrium, Natrium sulfuratum.

Natriumsulfid ist ein Produkt der Grosstechnik. Sehr reines Natriumsulfid kann aus dem Handelsprodukt erhalten werden durch Lösen der Kristalle in einer kleinen Menge warmen Wassers; die Hauptmenge des

[1]) Am. Chem. J. 26 (1901) 278.

als Verunreinigung vorhandenen Thiosulfates bleibt dabei ungelöst. Beim Erkalten scheiden sich grosse Prismen und quadratische Oktaeder aus. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten im Vakuum noch schönere und absolut reine Kristalle[1]).

In kleineren Mengen kann man reines Natriumsulfid nach Bloxam[2]) darstellen, indem man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 100 g reinem Natriumhydroxyd in 100 g Wasser einleitet. Während des Einleitens scheidet sich eine beträchtliche Menge von nadeligen Kristallen einer Verbindung von Natriumsulfid mit Natriumhydroxyd aus. Beim weiteren Einleiten geht diese Ausscheidung wieder in Lösung, bevor die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Man lässt nun die Flüssigkeit 3 Tage lang ruhig stehen; in dieser Zeit scheiden sich grosse, farblose oktaedrische Kristalle von Natriumsulfid aus.

Wasserfreies Natriumsulfid erhält man, wenn man das Hydrat in einer Retorte schmilzt und im Wasserstoffstrom trocknet.

Eigenschaften: Grosse, durchsichtige, farblose oder schwach rötliche tetragonale Kristalle, deren Lösung alkalisch reagiert. An der Luft wird das Salz feucht, ohne zu zerfliessen; dabei findet langsame Oxydation statt. In Wasser ist Natriumsulfid sehr leicht löslich. Die Lösung wird durch Luft zersetzt; sie lässt sich aber unter einer Schicht Olivenöl aufbewahren.

Natriumdisulfid, $Na_2S_2 \cdot 5H_2O$.

Die Darstellung von reinem Natriumdisulfid geschieht nach Böttger[3]) in folgender Weise: 50 g grob zerkleinertes Natriumhydroxyd werden in einem mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben unter Ueberleiten von trockenem Wasserstoffgas in etwa der vierfachen Menge Alkohol gelöst. Die filtrierte, schwach gelblich gefärbte Lösung wird in zwei Teile geteilt und die eine Hälfte mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Die zunächst entstehende Ausscheidung löst sich beim weiteren Einleiten wieder, so dass zuletzt eine homogene Flüssigkeit entsteht. Zu derselben fügt man die zweite Hälfte der alkoholischen Natronlösung und gibt die zur Bildung des Disulfides aus dem Monosulfid nötige berechnete Menge Schwefel in Form gewaschener Schwefelblumen hinzu. Beim Erwärmen im Wasserbade löst sich der Schwefel bald auf, und aus der in der Wärme dunkelbraunen, beim Erkalten heller werdenden Lösung scheiden sich beim Erkalten schwefelgelbe, in strahligen Drusen gruppierte

[1]) Sabatier, Ann. Chim. Phys. (5) **22** (1881) 17.
[2]) J. Chem. Soc. **77** (1900) 761.
[3]) Ann. **223** (1884) 335; s. a. C.B. 1914, I, 1058.

Kristalle aus. Dieselben werden zuerst durch Pressen zwischen Filtrierpapier und dann durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Schwefelgelbe Kristalle, die bereits bei 45° einen Teil des Kristallwassers verlieren. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt das Natriumdisulfid zu einer rotbraunen Masse.

Natriumpentasulfid, $Na_2S_5 \cdot 5H_2O$.

Man löst 8 g Aetznatron in möglichst wenig Alkohol, teilt die Lösung in zwei gleiche Teile, sättigt den einen mit Schwefelwasserstoff, fügt den anderen hinzu, und löst hierin unter Erwärmen 12,8 g Schwefel. Aus der Lösung scheidet sich zuerst in der Kälte nach einigen Tagen Natriumtetrasulfid aus und hierauf bei 5° das Pentasulfid.

Eigenschaften: Dunkelorangegelbe Kristalle.

Natriumhydrosulfit, $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Hydroschwefligsaures Natrium.

Die Darstellung von Natriumhydrosulfit geschieht zweckmässig nach einer Patentvorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]). 25 Teile Natriumbisulfit in Lösung von 40° Bé werden mit 54 Teilen wässeriger schwefliger Säure von 4° Bé oder der entsprechenden Menge gasförmiger schwefliger Säure versetzt. Dann fügt man unter Umrühren langsam 4,2 Teile Zinkstaub zu, und hält durch Kühlung die Temperatur auf 30—40°. Nach 1—2stündigem Stehen vermischt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch aus 4,2 Teilen gebranntem Kalk und 20 Teilen Wasser. Nach 6stündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und ausgepresst. Man sättigt die Flüssigkeit nun mit Natriumchlorid, wodurch das Natriumhydrosulfit ausgesalzen wird. Die Kristalle werden unter Luftabschluss abfiltriert, mit wässerigem, später reinem Azeton ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Wegen der starken Luftempfindlichkeit sind alle Manipulationen unter möglichstem Luftausschluss vorzunehmen.

Eigenschaften: Glasglänzende Prismen; trocken mehrere Tage an der Luft haltbar, in feuchtem Zustande äusserst oxydabel. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht löslich in starkem Alkohol. Die wässerige Lösung absorbiert Sauerstoff höchst begierig.

[1]) D. R.-P. 119676 (1899); s. a. Ber. **38** (1905) 1057.

Natriumsulfit, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$.

Schwefligsaures Natrium, Natrium sulfurosum.

Man leitet in konzentrierte Natronlauge schweflige Säure bis zur Neutralisation ein. Beim Stehen scheidet sich das Sulfit in Prismen aus.

Eigenschaften: Wasserhelle prismatische Kristalle, die an der Luft matt und trübe werden, bei 150° ohne zu schmelzen ihr Kristallwasser verlieren und bei stärkerer Hitze zu einem Gemenge von Sulfid und Sulfat schmelzen.

Natriumbisulfit, $NaHSO_3$.

Saures schwefligsaures Natrium, Natrium bisulfurosum.

Natriumbisulfit wird aus einer mit schwefliger Säure gesättigten konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat durch Kristallisieren oder Ausfällen mit Alkohol erhalten[1]).

Eigenschaften: Trübe Kristalle, welche Lackmus röten und nach Schwefeldioxyd riechen. In Wasser etwas weniger löslich als das neutrale Sulfit.

Natriumsulfat, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Schwefelsaures Natrium, Glaubersalz, Natrium sulfuricum.

Natriumsulfat ist ein grosstechnisch dargestelltes Produkt. Man unterscheidet im Handel: 1. rohes, 2. zweimal gereinigtes, 3. reines Salz.

Eigenschaften: Sehr grosse, durchsichtige monokline Kristalle, die an der Luft verwittern. 100 Teile Wasser lösen bei

0°	10°	15°	20°	25°	30°	34°	
12,16	23,04	35,96	58,35	98,48	184,1	412,2	Teile $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Bei 34° beginnen die Kristalle im Kristallwasser zu schmelzen.

Spezifisches Gewicht der Natriumsulfatlösung bei 15° (nach Gerlach).

% $Na_2SO_4 + 10H_2O$	Spez. Gew.	% $Na_2SO_4 + 10H_2O$	Spez. Gew.	% $Na_2SO_4 + 10H_2O$	Spez. Gew.	% $Na_2SO_4 + 10H_2O$	Spez. Gew.
1	1,004	9	1,036	17	1,069	24	1,098
2	1,008	10	1,040	18	1,073	25	1,103
3	1,013	11	1,044	19	1,077	26	1,107
4	1,016	12	1,048	20	1,080	27	1,111
5	1,020	13	1,052	21	1,086	28	1,116
6	1,024	14	1,056	22	1,090	29	1,120
7	1,028	15	1,060	23	1,094	30	1,125
8	1,032	16	1,064				

[1]) Röhrig, J. prakt. Chem. (2) **37** (1888) 223.

Prüfung[1]).

Unlösliche Verbindungen: 5 g Natriumsulfat sollen sich in 50 ccm Wasser klar lösen.

Chlorid, Schwermetalle, Kalk und Magnesia. Je 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) sollen weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat- oder Silbernitrat- oder Natriumphosphatlösung verändert werden.

Eisen. Die Lösung von 1 g Natriumsulfat in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Kaliumrhodanidlösung farblos bleiben.

Arsen. 20 g arsenfreies, metallisches Zink werden in einen ca. 200 ccm fassenden Entwicklungskolben des Marshschen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwicklung mit verdünnter reiner Schwefelsäure (1 : 5) in Gang gesetzt. Man löst 2 g Natriumsulfat in 20 ccm Wasser, bringt die Lösung in kleinen Mengen in den Marshschen Apparat und hält die langsame Gasentwicklung etwa $^1/_2$ Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reduktionsröhre zeigen. Nach dem Deutschen Arzneibuch darf behufs Prüfung auf Arsen eine Mischung von 1 g zuvor getrockneten und zerriebenen Natriumsulfat und 3 ccm Zinnchlorürlösung innerhalb einer Stunde keine dunklere Farbe annehmen.

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Thioschwefelsaures Natrium, Unterschwefligsaures Natrium, Natriumhyposulfit, Natrium thiosulfuricum, Natrium subsulfurosum, Antichlor, Fixiersalz.

Das Natriumsulfat ist ein Produkt der Grosstechnik.

Im Laboratorium kann dasselbe bereitet werden, indem man 100 Teile neutrales kristallisiertes Natriumsulfit in 200 ccm Wasser mit 14 Teilen gepulvertem Stangenschwefel kocht. Die Lösung wird von überschüssigem Schwefel abfiltriert und dann zur Kristallisation eingedampft.

Eigenschaften: Farblose, luftbeständige Kristalle, welche bei 50° schmelzen und sich in weniger als 1 Teil Wasser lösen. Die wässerige Lösung zersetzt sich nach und nach zu Sulfit unter Abscheidung von Schwefel. In Alkohol ist Natriumthiosulfat unlöslich.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Spezifisches Gewicht von Natriumthiosulfatlösungen bei 19°
(nach H. Schiff).

Spez. Gew.	% $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$	% $Na_2S_2O_3$	Spez. Gew.	% $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$	% $Na_2S_2O_3$	Spez. Gew.	% $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$	% $Na_2S_2O_3$
1,0052	1	0,637	1,0975	18	11,476	1,1986	35	22,298
1,0105	2	1,274	1,1031	19	12,105	1,2048	36	22,935
1,0158	3	1,911	1,1087	20	12,742	1,2110	37	23,572
1,0211	4	2,584	1,1145	21	13,379	1,2172	38	24,209
1,0264	5	3,185	1,1204	22	14,016	1,2234	39	24,846
1,0317	6	3,822	1,1263	23	14,653	1.2297	40	25,484
1,0370	7	4,459	1,1322	24	15,290	1,2362	41	26,121
1,0423	8	5,096	1,1381	25	15,927	1,2427	42	26,758
1,0476	9	5,733	1,1440	26	16,564	1,2492	43	27,395
1,0529	10	6,371	1,1499	27	17,201	1,2558	44	28,032
1,0584	11	7,008	1,1558	28	17,838	1,2624	45	28,669
1,0639	12	7,645	1,1617	29	18,475	1,2690	46	29,306
1,0695	13	8,282	1,1676	30	19,113	1,2756	47	29,943
1,0751	14	8,919	1,1738	31	19,750	1,2822	48	30,580
1,0807	15	9,556	1,1800	32	20,387	1,2888	49	31,218
1,0863	16	10,193	1,1862	33	21,024	1,2954	50	31,855
1,0919	17	10,830	1,1924	34	21,661			

Prüfung[1]).

Karbonat, Sulfat und Sulfit. Die Lösung von 3 g Natriumthiosulfat in 50 ccm Wasser wird mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung (ca. 120 ccm) versetzt, bis die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist; nach Zusatz von Bariumchloridlösung soll keine Trübung eintreten.

Freies Alkali. Die Lösung von 1 g Natriumthiosulfat in 10 ccm Wasser soll durch Phenolphtaleïn nicht gerötet werden.

Sulfid. Die wässerige Lösung von 1 g Natriumthiosulfat in 10 ccm Wasser soll durch Zinksulfatlösung nicht verändert werden.

Kalk. Die Lösung von 1 g Natriumthiosulfat in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von Ammoniaklösung durch Ammonoxalatlösung nicht getrübt werden.

Natriumdithionat, $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Unterschwefelsaures Natrium, Natriumhyposulfat.

Natriumdithionat erhält man durch Fällung einer Lösung von Bariumdithionat bei Siedehitze mit der berechneten Menge Natriumkarbonat und Eindunsten des Filtrates.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Eigenschaften: Grosse, wasserhelle, glänzende Kristalle des rhombischen Systems. Löslich in 2,1 Teilen Wasser von 16°, in 1,1 Teil kochendem Wasser. Die Lösung erleidet durch Kochen keine Zersetzung. Unlöslich in Alkohol.

Natriumtrithionat, $Na_2S_3O_6 \cdot 3H_2O$.

Trithionsaures Natrium.

Man gibt nach R. Willstätter[1]) zur Lösung von 62 g Natriumthiosulfat in ca. 50 g Wasser unter Umrühren mit der Turbine durch den Frankensteinschen Rührer 30proz. Wasserstoffsuperoxyd und hält die Temperatur durch sorgfältige Kühlung stets zwischen 0 und 10°; die Reaktion zwischen Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd verläuft in konzentrierter Lösung ausserordentlich heftig und unter starker Erhitzung. Nach dem Zusatz von 52 ccm (= 56,7 g) Wasserstoffsuperoxyd und kurzem Stehen zeigt die Flüssigkeit neutrale Reaktion und bleibt beim Ansäuern einer Probe klar. Durch starke Abkühlung lässt sich fast die ganze Menge des gebildeten schwefelsauren Natriums, vermengt mit etwas Trithionat, abscheiden (nach dem Trocknen 17,9 statt 17,8 g) und durch scharfes Absaugen beseitigen. Beim sofortigen Eindunsten des Filtrates im Vakuum hinterbleibt ein Sirup, der beim Reiben mit dem Glasstab eine reichliche Kristallisation des trithionsauren Salzes liefert. Die Reinheit des Präparates ist von dem Grade des Eindampfens abhängig; bei starkem Konzentrieren lassen sich 66—70% der theoretisch berechneten Menge von Trithionat, durch einen kleinen, aber immerhin bei der Analyse bemerklichen Gehalt von Sulfat verunreinigt, isolieren; lässt man nur 16 g, d. i. 43,8% der Theorie, auskristallisieren, so erhält man vollkommen reines trithionsaures Natrium.

Eigenschaften: Orthorhombische Prismen oder Tafeln, in Wasser leicht löslich.

Natriumtetrathionat, $Na_2S_4O_6$.

Tetrathionsaures Natrium.

Man schüttelt in einer Flasche 100 g sehr fein zerriebenes Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) mit 50 g Jod und 100 ccm absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, bis die Jodfärbung verschwunden ist, was mehrere Tage in Anspruch nimmt. Dann setzt man noch etwas Jod hinzu, bis die Färbung bleibt, und schliesslich 200 ccm Alkohol. Das abgeschiedene Salz wird mit Alkohol-Aether gewaschen, bis die ablaufende Lösung nach Zusatz von Wasser und Ammoniak durch Zu-

[1]) Ber. 36 (1903) 1831.

sätz von Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, und an der Luft getrocknet. Man löst es nun unter Umrühren schnell in wenig Wasser, ohne zu erwärmen, filtriert, färbt die Lösung durch etwas in Alkohol gelöstes Jod, fällt das Salz durch Zusatz von Alkohol und Aether und wäscht es mit Aether[1]).

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die bei gelinder Wärme im Kristallwasser schmelzen, wobei sich das Salz unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt.

Hydroxylamindisulfosaures Natrium, $N \cdot OH \cdot (SO_3Na)_2$.

Natriumoximidosulfonat, Natriumsulfazetat.

Man bringt nach Divers und Haga[2]) 50 g Natriumnitrit (96proz.) zusammen mit 110 g Kristallsoda und 150 ccm Wasser oder mit 30.8 g Natriumhydroxyd und 200 ccm Wasser in einen Kolben von 500 ccm Inhalt, der mit einem Gasein- und Ableitungsrohr versehen ist. Das Zuleitungsrohr, das in die Flüssigkeit taucht, ist mit einem Schwefeldioxyd-Entwicklungsapparat verbunden; das Ableitungsrohr steht in Verbindung mit einer Waschflasche, welche Wasser enthält. Die angewendeten Gummischläuche müssen lang genug sein, damit man den Kolben frei bewegen kann. Man leitet nun einen raschen (bei Anwendung von Natriumkarbonat einen sehr raschen) Strom von Schwefeldioxyd ein; das Einleiten darf aber nicht so rasch geschehen, dass im Kolben weisse oder rote Dämpfe entstehen. Während des Einleitens wird der Kolben ständig bewegt und zur Kühlung in Eiswasser gehalten. Es entweicht fast kein Schwefeldioxyd. In etwa 70 Minuten wird die Flüssigkeit sauer, was man an einem schon vorher in die Lösung geworfenen Stückchen Lackmuspapier erkennt. Hat man Soda angewendet, so deutet das Verschwinden des während der Reaktion ausgeschiedenen Natriumbikarbonates den baldigen Eintritt der Neutralisation an, andernfalls das Verschwinden des ausgeschiedenen Natriumsulfites. Wenn man die Neutralisation gegen das Ende sehr langsam vornimmt, bis der Farbenumschlag des Lackmuspapiers gerade erreicht ist, so kann man den Endpunkt der Reaktion so scharf treffen, dass die Lösung nicht nur frei ist von Nitrit, sondern auch nur Spuren Sulfit enthält. Ein etwa vorhandener geringer Ueberschuss von schwefliger Säure wird durch Einleiten nitroser Dämpfe wieder beseitigt. Etwa gebildetes Nitrilosulfonat wird durch Zufügen eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure zerstört.

---

[1]) Rose-Finkener, Analytische Chemie II, 6. Aufl. 1871. S. 629.

[2]) J. Chem. Soc. **65** (1894) 529.

Man lässt nun die Flüssigkeit, in welcher eine rasche Hydrolyse eintritt, unter guter Kühlung 10—15 Minuten lang stehen und verjagt, wenn sie schweflige Säure enthält, diese mittels eines kräftigen Luftstromes. Die Lösung wird nun mit konzentrierter Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt (es sind etwa 10 g Karbonat nötig). Die Lösung enthält nun in 200 ccm Wasser etwa 150 g hydroxylamindisulfosaures Natrium zusammen mit 15 g Natriumimidosulfonat und 22 g Natriumsulfat. Man dampft im Vakuumexsikkator bis zum Gewicht von 300 g ein, scheidet durch mehrstündiges Abkühlen in Eis die Hauptmenge des Natriumsulfates ab und filtriert von diesem ab. Die Lösung wird nun neuerdings im Vakuum eingedunstet, wobei sich hydroxylamindisulfosaures Natrium abscheidet. Wenn davon 90—100 g ausgeschieden sind, kann man aus der Mutterlauge durch Abkühlen wieder Natriumsulfat entfernen und durch erneutes Eindunsten eine weitere Portion des fast reinen Sulfonates erhalten.

Eigenschaften: Kleine, harte, dicke Prismen, die bei 14° in etwas mehr als dem eigenen Gewichte Wasser löslich sind.

Natriumhypophosphit, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$.

Unterphosphorigsaures Natrium, Natrium hypophosphorosum.

Man erhitzt nach Engelhardt[1]) eine mässig konzentrierte Lösung des vom Aetzkalk durch Eindampfen, Wiederauflösen und Filtrieren befreiten Kalziumhypophosphites und setzt unter Vermeidung eines Ueberschusses eine Lösung von Natriumkarbonat in 3 Teilen Wasser hinzu, solange ein Niederschlag von Kalziumkarbonat entsteht. (Um einen etwaigen Ueberschuss an Natriumkarbonat wieder korrigieren zu können, behält man einen Teil der Kalksalzlösung zurück.) Hat man den Punkt erreicht, wo in einer abfiltrierten Probe weder durch Sodalösung noch durch Kalziumhypophosphit ein Niederschlag entsteht, so erhitzt man die Flüssigkeit noch einmal zum Sieden, filtriert und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. (Es sollen dabei schon Explosionen vorgekommen sein, weshalb Vorsicht angezeigt ist.)

Eigenschaften: Farblose, undeutliche Kristalle, die beim Erhitzen auf Platinblech oder im Reagenzröhrchen mit lebhafter Flamme detonieren. An der Luft zerfliesslich.

[1]) Z. f. Chemie 3 (1860) 439.

Natriumsubphosphat.

Unterphosphorsaures Natrium.

I. Dinatriumsubphosphat, $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$.

Man versetzt nach Salzer[1]) das durch Zerfliessen von Phosphor an der Luft entstandene sirupöse Säuregemisch mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumazetat, bis sich durch ferneren Zusatz der Salzlösung die Menge des Niederschlages nicht mehr vergrössert. Wenn die Flüssigkeit verdünnt war, so sättigt man sie mit Natriumazetat. Es entsteht dann sofort oder nach längerer Zeit je nach dem Gehalt an Unterphosphorsäure ein mehr oder weniger reichlicher Niederschlag von Dinatriumsubphosphat, welcher durch Dekantieren und Auswaschen auf einem Filter gereinigt und dann umkristallisiert wird.

Eigenschaften: Monosymmetrische, oft tafelförmige Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig sind. Erhitzt man das bei 100° getrocknete Salz weiter, so schmilzt es bei 250° und zersetzt sich bei Rotglut unter Entweichen brennenden Phosphorwasserstoffes. Löslich in 45 Teilen kalten, in 5 Teilen kochenden Wassers.

II. Tetranatriumsubphosphat, $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$.

Man versetzt nach Salzer[2]) eine Lösung des Dinatriumsubphosphates in 50 Teilen Wasser mit überschüssiger konzentrierter Sodalösung. Es scheidet sich dann das neutrale Salz in kleinen, Schneeflocken ähnlichen Kristallen aus. Versetzt man eine heiss konzentrierte Lösung des Dinatriumsalzes mit Sodalösung, so erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu seideglänzenden Nadeln des Tetranatriumsalzes.

Eigenschaften: Glänzende Kristallnadeln; aus Wasser nicht unverändert umkristallisierbar. Die kalt gesättigte Salzlösung (in 50 Teilen Wasser) bräunt Kurkumapapier stark; konzentrierte Sodalösung fällt aus ihr das Salz unverändert.

Mononatriumphosphat, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$.

Primäres Natriumphosphat, sog. saures Natriumphosphat.

Man versetzt eine Lösung von Dinatriumphosphat mit Phosphorsäure, bis das Gemisch Bariumchlorid nicht mehr fällt, engt ein und lässt kristallisieren, oder man vermischt nach Schwarzenberg[3]) die

---

[1]) Ann. **187** (1877) 322.

[2]) Ann. **194** (1878) 29.

[3]) Ann. **65** (1848) 140.

Lösung von Dinatriumphosphat mit Salpetersäure und setzt Alkohol hinzu. Es scheidet sich Mononatriumphosphat in Kristallen aus, während Natriumnitrat gelöst bleibt.

Eigenschaften: Die Kristalle verlieren bei 100° das Kristallwasser. Die Lösung rötet Lackmus.

Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$.

Dinatriumphosphat, sekundäres Natriumphosphat, Perlsalz, Natrium phosphoricum, sog. neutrales Natriumphosphat.

Natriumphosphat ist ein grosstechnisch dargestelltes Produkt und heisst im Handel „neutrales Phosphat".

Eigenschaften: Farblose, durchschimmernde Kristalle, die sich in 6 Teilen Wasser lösen und an trockener Luft verwittern.

Prüfung[1]).

Kalium. Durch ein Kobaltglas betrachtet, soll die durch Natriumphosphat gelb gefärbte Flamme gar nicht oder doch nur vorübergehend rot gefärbt erscheinen.

Schwermetalle. Die wässerige Lösung (1 + 19) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Natriumphosphit. Der durch Silbernitrat in der wässerigen Lösung erzeugte Niederschlag darf sich beim Erwärmen nicht bräunen.

Kohlensäure. Beim Ansäuern mit Salpetersäure darf die wässerige Lösung nicht aufbrausen.

Salzsäure. Die wässerige salpetersaure Lösung darf durch Silbernitrat innerhalb 3 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden.

Schwefelsäure. 10 ccm der wässerigen Lösung dürfen nach Zusatz von 3 ccm Salpetersäure durch 1 ccm Bariumnitratlösung innerhalb 3 Minuten nicht getrübt werden.

Arsen. a) Mit Zinnchlorür: Eine Mischung von 1 g bei 100° entwässertem und zerriebenem Natriumphosphat und 3 ccm salzsaurer Zinnchlorürlösung darf innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

b) Nach Marsh: In eine ca. 200 ccm fassende Entwicklungsflasche des Marshschen Apparates werden 10 g arsenfreies, metallisches Zink gebracht und die Wasserstoffentwicklung mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) in Gang gesetzt; man löst 2 g Natriumphosphat in 50 ccm Wasser, gibt die Lösung in kleinen Mengen in den Marshschen Apparat und hält die langsame Gasentwicklung ca. 1 Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich in der Reduktionsröhre ein Anflug von Arsen nicht zeigen

[1]) Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) 358.

Trinatriumphosphat, $Na_3PO_4 \cdot 7H_2O$.

Tertiäres Natriumphosphat, sog. basisches Natriumphosphat.

Nach Hall[1]) löst man in einem Becherglase 100 g Dinatriumphosphat in Wasser und gibt hiezu eine Lösung von 100 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser. Dann stellt man dieses Becherglas in ein anderes grösseres, welches Glyzerin enthält. Die Glyzerinoberfläche soll die der Salzlösung im inneren Glase etwas überragen. Die beiden Gläser werden bedeckt, und in einem Wasserbade bei etwa 77° gehalten, bis nach etwa 10 Stunden eine genügende Menge von Kristallen gebildet ist. Die Mutterlauge wird rasch abgegossen, die kleinen Kristalle mit Alkohol gewaschen und unter Alkohol oder Benzin aufbewahrt.

Eigenschaften: Die Kristalle verlieren in trockener Luft Wasser; in wässeriger Lösung ist das Salz fast vollkommen in sekundäres Salz und Natriumhydroxyd gespalten und reagiert stark alkalisch.

Natriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$.

Natrium pyrophosphoricum.

Die Darstellung erfolgt zweckmässig nach folgender Vorschrift: Sekundäres Natriumphosphat wird geschmolzen und zur Glühhitze gebracht, bis eine herausgenommene Probe durch Silbernitrallösung nicht mehr gelb gefärbt wird. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in heissem Wasser gelöst, filtriert und zur Kristallisation eingedampft.

Eigenschaften: Weisse, durchscheinende Kristalle, welche in 10—12 Teilen kaltem Wasser, in etwas mehr als 1 Teil siedendem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Prüfung[2]).

Natriumorthophosphat. Die wässerige Lösung von Natriumpyrophosphat (1:20) soll mit Silbernitratlösung eine rein weisse Fällung geben. Die übrigen Prüfungen werden ausgeführt wie bei Natriumorthophosphat.

Natriumammoniumphosphat, $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$.

Sal microcosmicum, Phosphorsalz.

Man erhält das Salz in schönen Kristallen, wenn man eine Lösung von 6—7 Teilen gewöhnlichem, phosphorsaurem Natrium und 1 Teil Ammoniumchlorid in 2 Teilen kochendem Wasser erkalten lässt. Die Kri-

[1]) J. Chem. Soc. **51** (1887) 94.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

stalle werden auf einer Nutsche oder einem Trichter gesammelt, zwischen Fliesspapier getrocknet und zur Reinigung nochmals in möglichst wenig kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak umkristallisiert.

Geht man bei der Darstellung von der Phosphorsäure aus, so neutralisiert man zweckmässig in einer Porzellanschale 10 Teile 25proz. Phosphorsäure, welche man zuvor auf etwa die Hälfte abdampft, mit wässerigem Ammoniak und löst in dieser Flüssigkeit 8 Teile zerriebenes kristallisiertes Dinatriumphosphat. Dann fügt man noch etwas Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zu, filtriert und lässt kristallisieren. Die Reinigung erfolgt wie oben.

Eigenschaften: Farblose, monokline Kristalle, welche in Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, gibt Ammoniak und Wasser ab und wird zu einem farblosen Glase.

Prüfung.

Die Prüfung wird wie bei Natriumphosphat ausgeführt.

Natriummetaphosphat, $NaPO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$.

Beim allmählichen Erhitzen von Natriumammoniumphosphat im Vakuum entweicht nach E. Meyer[1]) zunächst Wasser und Ammoniak. Zwischen 160—170° beginnt die Substanz zu schmelzen und aufzuschäumen, um dann wieder fest zu werden. Das Salz wird jetzt zweckmässig fein gepulvert und solange auf einer Temperatur von 320° gehalten, bis eine Probe beim Erhitzen mit dem Dreibrenner keinen Gewichtsverlust mehr zeigt. Das so gewonnene Produkt ist zu 50% in Wasser löslich, zur anderen Hälfte unlöslich. Der lösliche Teil kann durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung in Kristallen niedergeschlagen werden.

Eigenschaften: Weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Natriumkarbonat, Na_2CO_3.

Kohlensaures Natrium, Soda, Natrium carbonicum.

Für das chemische Laboratorium sind folgende Sorten von Wichtigkeit:

1. „Kristallsoda“, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$;
2. „Entwässerte Soda“, $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$;
3. „Wasserfreie Soda“, Na_2CO_3.

---

[1]) Ber. 45 (1912) 3760.

1. Kristallsoda, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Je nach dem Grad der Reinheit unterscheidet man zwischen Rohsoda (Natrium carbonicum crudum) und gereinigter Soda (Natrium carbonicum depuratum).

Die gewöhnlichen Verunreinigungen der Rohsoda sind: Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumhydroxyd, Eisenoxyd, bisweilen Spuren von Zyaniden, Sulfiden, Bleioxyd, arsenige Säure.

Die reine Kristallsoda bildet wasserhelle, durchsichtige Kristalle des monoklinen Systems, die an der Luft schnell verwittern. Sie schmilzt bei etwa 34° unter Ausscheidung eines niederen Hydrates. 100 Teile Wasser lösen

bei	0°	10°	15°	20°	25°	30°	38°	104°	
	21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	273,64	1142,17	539,6	Teile $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
entsprechend	6,97	12,06	16,20	21,71	28,50	37,24	51,67	45,47	Teilen Na_2CO_3.

Die gesättigte Lösung siedet bei 104,5°.

Volumgewichte der Lösungen bei 15° (nach Gerlach)[1].

Proz.-gehalt der Lösung	An Na_2CO_3	An $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	Proz.-gehalt der Lösung	An $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	Proz.-gehalt der Lösung	An $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
1	1,0105	1,004	15	1,058	29	1,114
2	1,0210	1,008	16	1,062	30	1,119
3	1,0315	1,012	17	1,066	31	1,123
4	1,0420	1,016	18	1,070	32	1,126
5	1,0525	1,020	19	1,074	33	1,130
6	1,0631	1,023	20	1,078	34	1,135
7	1,0737	1,027	21	1,082	35	1,139
8	1,0843	1,031	22	1,086	36	1,143
9	1,0950	1,235	23	1,090	37	1,147
10	1,1057	1,039	24	1,094	38	1,150
11	1,1165	1,043	25	1,099		
12	1,1274	1,047	26	1,103		
13	1,1384	1,050	27	1,106		
14	1,1495	1,054	28	1,110		

Prüfung[2].

In Wasser unlösliche Verbindungen. 20 g Natriumkarbonat sollen sich in 80 ccm klar und farblos lösen.

Natriumhydroxyd. In einem Messkölbchen von 100 ccm Inhalt löst man 3 g kristallisiertes Natriumkarbonat in 50 ccm Wasser,

[1]) Z. anal. Chem. 8 (1869) 279.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

versetzt die Flüssigkeit mit einer Lösung von 6 g kristallisiertem Bariumchlorid in 30 ccm Wasser und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man und versetzt 50 ccm des Filtrates mit Phenolphtaleïnlösung. Die Flüssigkeit darf keine rote Farbe annehmen.

Sulfat. Wird die Lösung von 10 g Natriumkarbonat in 50 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (1,124) einige Minuten lang gekocht und dann mit Bariumchloridlösung versetzt, so darf nach 12stündigem Stehen eine Abscheidung von Bariumsulfat nicht erfolgt sein.

Chlorid. Die Lösung von 5 g Natriumkarbonat in 50 ccm Wasser und 10 ccm Salpetersäure (1,153) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Silikat. Man löst 20 g kristallisiertes Natriumkarbonat in einer Platinschale in 30 ccm Salzsäure (1,124) und dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Abdampfrückstand wird $^1/_2$ Stunde bei 120° getrocknet und sodann in 3 ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung soll vollständig klar sein.

Nitrat. Man löst 1 g Natriumkarbonat in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und schichtet diese Flüssigkeit auf 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Diphenylamin in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser. An der Berührungsfläche der beiden Schichten darf eine blaue Färbung nicht eintreten.

Phosphat. Die Lösung von 20 g Natriumkarbnoat in 10 ccm Salpetersäure (1,153) wird mit 50 ccm einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammonium versetzt. Diese Flüssigkeit darf nach 2—3stündigem Stehen bei ca. 40° keine gelbe Abscheidung zeigen.

Kaliumsalz. Durch ein Kobaltglas betrachtet, soll die durch Natriumkarbonat gelb gefärbte Flamme nicht oder doch nur vorübergehend rot gefärbt erscheinen.

Ammoniumverbindungen. Versetzt man eine Lösung von 10 g Natriumkarbonat in 50 ccm Wasser mit 1 ccm Nesslers Reagens, so darf keine Veränderung eintreten.

Kalk und Magnesia. Man versetzt die Lösung von 10 g Natriumkarbonat in 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (1,124) mit 5 ccm Ammoniaklösung (0,96) und Ammoniumoxalatlösung; die Flüssigkeit muss vollständig klar bleiben und darf auch durch Ammoniumphosphatlösung eine Veränderung nicht erleiden.

Schwermetalle. a) Die Lösung von 20 g Natriumkarbonat in 50 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (1,124) soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; versetzt man sodann die

Flüssigkeit mit 5 ccm Ammoniaklösung (0,96) und einigen Tropfen Schwefelammonium, so darf weder eine Trübung noch eine grüne Färbung eintreten.

b) Die Lösung von 10 g Natriumkarbonat in 25 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (1,124) darf durch Kaliumrhodanidlösung nicht rot gefärbt werden.

Arsen. 20 g arsenfreies, metallisches Zink werden in eine ca. 200 ccm fassende Entwickelungsflasche des Marshschen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwickelung mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) in Gang gesetzt. Man löst 30 g Natriumkarbonat in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5), gibt die Lösung in kleinen Mengen in den Marshschen Apparat und hält die langsame Gasentwicklung ca. $^1/_2$ Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reduktionsröhre zeigen.

2. Entwässerte Soda, $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$.

Zerriebene Kristallsoda geht beim Liegen an trockener Luft unter Wasserverlust über in ein feines weisses Pulver, welches nach darauffolgendem Trocknen bei 40—50° in seiner Zusammensetzung ungefähr der Formel $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$ entspricht.

Prüfung.

Die Prüfungen werden ausgeführt wie bei der Kristallsoda; jedoch ist statt je 1 g des Untersuchungsobjektes in diesem Fall nur 0,45 g zu verwenden.

3. Wasserfreie Soda, Na_2CO_3.

Ganz reine wasserfreie Soda wird erhalten durch Erhitzen von Natriumbikarbonat (welch letzteres leicht in ganz reinem Zustande zu erhalten ist) in einer Platinschale bis zur Gewichtskonstanz. Bei Anwendung eines guten Bunsenbrenners ist die Umwandlung nach etwa $^1/_4$ Stunde vollendet.

Die gewöhnliche, technische „kalzinierte“ Soda wird durch Entwässern der Kristallsoda in der Hitze erhalten; sie ist dementsprechend, wenn sie aus unreiner Kristallsoda hergestellt wurde, mit den Verunreinigungen des Ausgangsmaterials vermengt.

Prüfung.

Die Prüfung geschieht wie bei der Kristallsoda; nur wird statt je 1 g des Untersuchungsobjektes nur 0,35 g verwendet.

Natriumbikarbonat, $NaHCO_3$.

Natrium bicarbonicum, Doppeltkohlensaures Natrium.

Die Darstellung geschieht, indem man in eine Lösung von 1 Teil reinstem Natriumkarbonat in 2 Teilen Wasser längere Zeit Kohlensäure einleitet. Das schwerer lösliche Natriumbikarbonat scheidet sich allmählich aus und setzt sich am Boden des Gefässes ab.

Eigenschaften: Kleine, schiefe, vierseitige Tafeln, welche in 12—13 Teilen Wasser von 15° löslich, dagegen in Alkohol fast unlöslich sind. Das kristallisierte Salz ist luftbeständig; das gepulverte gibt beim Liegen an der Luft oder in einer feuchten Atmosphäre etwas Kohlensäure ab. Bei einer Temperatur von 350—400° verliert das Salz die Hälfte der Kohlensäure und geht in wasserfreies Monokarbonat über.

Prüfung[1]).

Die Prüfung auf Kaliumsalze, Schwermetalle, Phosphate, Sulfate, Chloride und Kieselsäure erfolgt wie bei Natriumkarbonat.

Monokarbonat. a) Die bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur bei Vermeidung von starkem Schütteln erhaltene Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 ccm Wasser soll auf Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht sofort gerötet werden; jedenfalls soll eine etwa entstehende schwache Rötung auf Zusatz von 0,2 ccm Normal-Salzsäure verschwinden.

b) 1 g des über Schwefelsäure getrockneten Natriumbikarbonates soll beim Glühen nicht mehr als 0,638 g Rückstand hinterlassen.

Ammoniak. 1 g Natriumbikarbonat soll beim Erhitzen im Reagenzglas kein Ammoniak entwickeln (Kurkumapapier).

Thiosulfat. 1 g Natriumbikarbonat in 50 ccm Wasser gelöst darf nach Zusatz von Salpetersäure keinen Schwefel ausscheiden.

Arsen. Die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 : 50) darf mit Silbernitrat höchstens eine sehr schwache weisse opalisierende Trübung geben. (Die Reaktion gilt auch für Chlorid.)

Rhodanid. Die Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 3 ccm Salpetersäure (1,153) und 47 ccm Wasser soll durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nicht rötlich gefärbt werden.

---

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Natriumazetat, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.

Essigsaures Natrium, Natrium aceticum.

Das Natriumazetat des Handels wird ausschliesslich aus dem Holzessig gewonnen.

Im kleinen erhält man das Salz, indem man allmählich in 400 Teile 30proz. Essigsäure etwa 286 Teile reines kristallisiertes Natriumkarbonat einträgt. Diese Neutralisation führt man zuerst in der Kälte, zum Schlusse unter Erwärmen auf dem Wasserbade aus. Die auf diese Weise erhaltene neutrale Lösung wird nach der Filtration auf freiem Feuer oder im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und dann zur Kristallisation stehen gelassen.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Kristalle, welche sich in 1 Teil Wasser von 15° oder in 23 Teilen kaltem und in 1 Teil siedendem Alkohol lösen.

Entwässertes Natriumazetat.

Die Entwässerung des Natriumazetates geschieht in der Weise, dass man das gewöhnliche Salz rasch auf 120° erhitzt. Dabei gerät das geschmolzene Salz ins Sieden und verwandelt sich in das trockene, wasserfreie Salz.

Prüfung[1]).

Chlorid. Die Lösung von 1 g Natriumazetat in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von 1 ccm Salpetersäure (1,153) durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Sulfat. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen durch Bariumchloridlösung nicht getrübt werden.

Schwermetalle und Kalk. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Ammoniumoxalatlösung verändert werden.

Eisen. Die wässerige Lösung von 1 g Natriumazetat in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure durch Kaliumrhodanidlösung nicht gerötet werden.

Natriumtetraborat, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Borax, Natrium biboricum cryst.

Der Borax ist ein Produkt der Grosstechnik. Er kommt in verschiedenen Formen in Verwendung, nämlich

1. als Natrium biboricum crystallisatum, 2. Natrium biboricum purissimum crystallisatum, 3. Natrium biboricum purissimum fusum.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

I. Kristallisierter Borax.

Eigenschaften: Harte, weisse, prismatische Kristalle oder kristallinische Stücke, die beim Erhitzen im Kristallwasser schmelzen, nach und nach unter Aufblähen das Kristallwasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen in eine glasige Masse übergehen. Kristallisierter Borax löst sich in ungefähr 25 Teilen Wasser von 15°, in 0,5 Teilen siedenden Wassers, reichlich in Glyzerin; in Weingeist ist er fast unlöslich. Kristallisiert man prismatischen Borax aus einer konzentrierten Lösung bei 56—80°, so scheidet sich oktaedrischer Borax mit nur 5 Molekülen Kristallwasser ab. Die wässerige Lösung des Borax bläut Lakmuspapier und färbt, mit Salzsäure angesäuert, Kurkumapapier braun.

100 Teile Wasser lösen an kristallisiertem Salz nach Poggiale:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
	2,83	4,65	7,88	11,9	17,9	27,41	40,43	57,85

80°	90°	100°
76,19	119,66	201,43 Teile.

II. Gebrannter Borax.

Borax usta, Natrium biboricum ustum.

Die Darstellung erfolgt durch Erhitzen des gewöhnlichen Borax. Zunächst schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser und verwandelt sich in eine weisse schaumartig aufgeblähte Masse, welche noch in warmem Zustande gepulvert und in luftig geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden soll.

III. Wasserfreier Borax.

Boraxglas, Natrium biboricum fusum.

Die Darstellung geschieht, indem man gepulverten gebrannten Borax in einen feuerfesten Tiegel bringt und ziemlich stark erhitzt. Die Masse schmilzt bei 878° und erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Glase.

Eigenschaften. Farblose, glasartige Stücke, welche beim Liegen an der Luft Feuchtigkeit aufnehmen und infolgedessen trübe werden.

Prüfung[1]).

Schwermetalle. Durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser darf keine Veränderung der wässerigen Lösung (1 : 49) stattfinden.

Kaliumsalze. Ammoniumoxalatlösung darf keine Trübung hervorrufen.

---

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) II, 302.

Kohlensäure. Beim Ansäuren mit Salpetersäure darf keine Gasentwicklung stattfinden.

Schwefelsäure. Bariumnitrat- oder Chloridlösung darf die wässerige Lösung nicht mehr als opalisierend trüben.

Salzsäure. Silbernitratlösung darf die salpetersaure Lösung nicht verändern.

Eisensalze. Kaliumferrozyanidlösung darf eine wässerige Lösung (1:50), welche mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert ist, nicht sofort bläuen.

Natriumperborat, $NaBO_3 \cdot 4H_2O$.

Zur Darstellung von Natriumperborat löst man nach Tanatar[1]) 20 g Borax und 4 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und setzt 120 ccm 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Nach einiger Zeit scheiden sich in der Kälte kleine, schwerlösliche Kristalle von Natriumperborat aus. Nach dem Filtrieren wird mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen. 20 g Borax liefern 15 g reines Perborat.

Eigenschaften: Schwerlösliche, farblose Kristalle, die sich trocken unbegrenzt lang aufbewahren lassen. Die wässerige Lösung gibt nur bei längerem Stehen Sauerstoff ab; beim Kochen wird die Sauerstoffentwicklung lebhafter.

Natriumsilikat.

Natronwasserglas.

Das im Handel als Wasserglas bezeichnete technische Produkt ist kieselsaures Alkali, namentlich Natriumsilikat, von wechselnder Zusammensetzung.

Die Darstellung von Natronwasserglas kann folgendermassen geschehen[2]): 45 Teile gepulverter Quarz werden mit 23 Teilen wasserfreiem Natriumkarbonat und 3 Teilen Kohlepulver zusammengeschmolzen. Die Schmelze wird, damit man sie nachher leichter pulvern kann, in Wasser eingegossen, wobei sie in kleine Partikelchen zerfällt. Um das so erhaltene feste Wasserglas in Lösung zu bringen, wird es in zerkleinertem Zustande unter gesteigertem Druck (Dampfkochtopf) mit nicht zu viel Wasser gekocht.

Ein Produkt von der Zusammensetzung $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ erhält man, indem man 1 Vol. gewöhnlicher Wasserglaslösung, 1 Vol. Wasser, 2 Vol. Natronlauge (1,26) und 2 Vol. Alkohol mischt. Die Mischung trennt sich

[1]) Z. physik. Chem. **26** (1898) 132.

[2]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) II, 69; s. a. W. Hennis, Dissertation, München 1906.



in zwei Schichten, von welchen die untere eine übersättigte Lösung von $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ darstellt, welches nach einiger Zeit auskristallisiert und sich aus einer Mischung von 10 Vol. Wasser, 1 Vol. Natronlauge (1,26) und 2 Vol. Alkohol auskristallisieren lässt. Die Kristallisation erfolgt sehr langsam und lässt sich durch Zusatz von ein wenig festem Salz beschleunigen[1]).

Eigenschaften: Das feste Natriumsilikat bildet eine amorphe glasige Masse. Die Natronwasserglaslösung ist eine klare, dickflüssige, farblose bis gelbliche Flüssigkeit von alkalischer Reaktion. Durch Säuren, schon durch die Kohlensäure der Luft, wird aus der Natriumwasserglaslösung Kieselsäure in Form reiner Gallerte abgeschieden. Die im Handel vorkommenden Wasserglaslösungen enthalten entweder 60% oder 33% Wasserglas gelöst. Am zweckmässigsten wird die Wasserglaslösung in Gefässen mit Gummistopfen aufbewahrt, da sowohl Glas- wie Korkstopfen sich festkitten bzw. abbrechen.

Prüfung.

Natriumkarbonat. Man mische 1 ccm Wasserglaslösung mit 10 ccm Wasser und füge 1 ccm Salzsäure hinzu. Es muss sich ohne Aufbrausen gallertartige Kieselsäure abscheiden.

Metalle (Kupfer, Blei). Fügt man der so erhaltenen Flüssigkeit 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so darf keine Färbung oder Niederschlag entstehen.

Natronlauge. Verreibt man 5 ccm Wasserglaslösung in einem Schälchen mit 6 ccm Weingeist, so darf die vom Silikat abfiltrierte Flüssigkeit keine alkalische Reaktion zeigen.

Natriumstannat, $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$.

Präpariersalz.

Man erhitzt etwa 30 g Aetznatron in einem Silbertiegel zum Schmelzen und trägt allmählich 15 g Metazinnsäure oder fein gepulverten Zinnstein ein. Die Zinnsäure löst sich ziemlich rasch auf; bei weiterem Erhitzen erstarrt die Masse bald, worauf man die Flamme sofort entfernt. Man laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, filtriert, konzentriert und lässt über Schwefelsäure verdunsten.

Eigenschaften: Farblose, spitze rhomboedrische Kristalle, von denen sich ein Teil in 2 Teilen Wasser löst.

---

[1]) Mitteil. des VIII. internat. Kongr. f. anorg. Chem. 2 (1912) 235.

Natriumbichromat, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$.

Nach Wolfrum[1]) werden 4,5 Teile Chromeisenstein, 7 Teile Aetzkalk, 2,25 Teile Soda sehr fein gemahlen und gemischt. (Chromerz enthält etwa 44—51% Chromoxyd, 13% Aluminiumoxyd, 1,5% Eisenoxyd, 13% Eisenoxydul, 13% Magnesiumoxyd, 3% Kalziumoxyd, 5% Kieselsäure usw.) Das Gemisch wird unter häufigem Umwenden bei Luftzutritt 8 Stunden lang geglüht. Der Kalkzusatz verhindert vor allem das Zusammenfliessen der Soda, das sonst die Röstung einschränken würde. Der Verlauf der Oxydation wird durch Titration von Proben bestimmt. Nach beendigter Oxydation wird das Röstgut mit Sodalösung ausgelaugt, um die Chromate vom Eisenoxyd zu trennen. Zu diesem Zwecke übergiesst man die Masse mit etwa dem doppelten Gewichte Wasser und ungefähr 5% mehr Soda, als zur Umsetzung des Kalziumchromates in das Natriumsalz erforderlich ist. Man kocht unter gutem Umrühren bis zur beendigten Umsetzung; vorteilhaft erhitzt man das Gemisch 2 bis 3 Stunden im Autoklaven mit Rührwerk auf 120—130°. Der breiige Inhalt wird alsdann abfiltriert und das Filtrat, welches freies Natriumhydroxyd neben neutralem Chromat enthält, bis zum spez. Gew. 1,5 konzentriert. Beim Erkalten der Lösung würde $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ auskristallisieren; man säuert deshalb die heisse konzentrierte Lauge direkt mit 80proz. Schwefelsäure an, bis eben ein Tropfen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier das Vorhandensein freier Chromsäure anzeigt. Dann lässt man die Flüssigkeit auf 50° abkühlen, filtriert vom Natriumsulfat ab und dampft unter jeweiligem Aussoggen des Natriumsulfates bis zum spez. Gew. 1,7 ein; die Flüssigkeit enthält dann etwa 1650 g Natriumbichromat im Liter. Man lässt diese konzentrierte Lösung auskristallisieren oder kalt rühren; die ausgeschiedenen Kristalle haben die Zusammensetzung $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. Die Mutterlaugen und das erhaltene Sulfat werden entsprechend weiter verarbeitet. Die Ausbeute beim Arbeiten im grossen beträgt etwa 90% der Theorie.

Nitroprussidnatrium, $Na_2Fe(CN)_5(NO) \cdot 2H_2O$.

Natriumnitroprussiat.

Die Darstellung erfolgt nach Rüst[2]) wie folgt: 40 g Ferrozyankalium werden fein gepulvert und in einem etwa 500 ccm fassenden Becherglase in 60 ccm destilliertem Wasser unter Erwärmen gelöst. Zu der Lösung fügt man unter Umrühren 64 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,24) und digeriert bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade.

[1]) Chemisches Praktikum, II. Teil (1903), S. 180.

[2]) Anleit. z. Darst. anorg. Präp., 1903.

bis die Reaktion beendet ist. Den Endpunkt der Reaktion bekommt man, indem man einige Tropfen der bräunlichen Lösung in einem Reagenzrohre mit einer Eisenoxydulsalzlösung versetzt. Es soll dann kein blauer, sondern ein dunkelgrüner Niederschlag entstehen. Ist die Reaktion, während welcher Zyan, Blausäure, Kohlensäure und Stickstoff entweichen, vollendet, so lässt man das Gemisch 1 bis 2 Tage stehen. Nach Verlauf dieser Zeit neutralisiert man mit Soda. Ein Ueberschuss von Alkali ist sorgfältig zu vermeiden. Die neutralisierte Lösung wird zum Sieden erhitzt und filtriert, die klare Lösung rasch über freier Flamme eingedampft. Hierauf lässt man erkalten und versetzt mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol, wodurch der grösste Teil des entstandenen Kalisalpeters abgeschieden wird. Man trennt durch Filtrieren, dampft wiederum rasch ein, um den Alkohol möglichst schnell zu verjagen. Aus der eingeengten, dunkelroten Lösung scheiden sich die Kristalle ab, welche abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen werden. Man trocknet sie zwischen Fliesspapier. Durch nochmaliges Eindampfen lassen sich aus der Mutterlauge noch weitere Kristalle erhalten.

Eigenschaften: Rubinrote, durchsichtige Kristalle, welche in 2,5 Teilen Wasser klar löslich sind. Auch in Alkohol löslich.

Prüfung.

Sulfat. Die Lösung von 1 g Nitroprussidnatrium in 50 ccm Wasser soll nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) durch Bariumchloridlösung nicht verändert werden.

Natriumkobaltinitrit, $Co(NO_2)_6Na_3$.

Natriumkobaltihexanitrit, Natriumhexanitritokobaltiak.

Zur Darstellung von Natriumkobaltinitrit verfährt man nach Billmann[1]) folgendermassen. Man löst 150 g Natriumnitrit in 150 ccm warmem Wasser; nach Abkühlung auf 40—50°, wobei sich Kristalle von Natriumnitrit wieder ausscheiden, werden 50 g kristallisiertes Kobaltnitrat und dann portionsweise unter Umschütteln 50 ccm 50proz. Essigsäure zugesetzt. Man leitet nun während $^1/_2$ Stunde einen starken Luftstrom durch die Flüssigkeit. Dabei scheidet sich ein nicht geringer Niederschlag aus, den man durch 2stündiges Stehen absetzen lässt. Die Flüssigkeit wird nun durch ein Filter klar filtriert, zuletzt wird auch der Niederschlag auf das Filter gebracht und trocken gesaugt. Ist das Filtrat nicht ganz klar, so wird es nochmals durch das alte Filter filtriert; diese Filtrierung ist aber, wenn möglich, zu vermeiden, da sie

[1]) Z. anal. Chem. 39 (1900) 286.

sehr langsam vor sich geht. Der Niederschlag, welcher aus Natriumkobaltinitrit und etwas Kaliumkobaltinitrit besteht (das Natriumnitrit ist gewöhnlich kaliumhaltig), wird mit 50 ccm Wasser von 70—80° ausgezogen und die erhaltene Lösung vom Kaliumkobaltinitrit abfiltriert und dann mit dem Hauptteil der Lösung vereinigt. Das Gesamtvolumen ist nun ungefähr 300 ccm. Die Lösung wird mit 250 ccm 96proz. Alkohol gefällt; den ausgeschiedenen Niederschlag lässt man einige Stunden absetzen. Damit sich der Niederschlag nicht zu feinpulverig abscheidet, wird der Alkohol am besten aus einer Spritzflasche unter stetem Rühren zugesetzt. Das Salz wird abgesaugt, 4mal mit 25 ccm Alkohol und 2mal mit 25 ccm Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 50—53 g.

Das so erhaltene Salz ist noch nicht ganz rein und häufig nicht ganz klar löslich in Wasser. Seine Reinigung wird in folgender Weise ausgeführt[1]): Man teilt das Rohprodukt in drei Portionen und rührt jede derselben mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht Wasser kalt an. Die geringen unlöslichen Rückstände werden abgesaugt und die klaren Filtrate mit 50 ccm einer Mischung von Alkohol und ein wenig wasserfreier Essigsäure (70:1) ausgespritzt. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Alkohol und Aether gewaschen und bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Ausbeute etwa 40 g.

(Aus den vereinigten Mutterlaugen lässt sich mit Kaliumchloridlösung Kaliumkobaltinitrit als gelber, kristallinischer Niederschlag fällen.)

Eigenschaften: Feines gelbes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. Die konzentrierte Lösung ist Reagens auf Kaliumsalze.

Die Lösung, welche als Reagens auf Kalium-Rubidium und Cäsiumsalze dient, wird nach Buchner[2]) bereitet aus 112 g kristallisiertem Kobaltsulfat, gelöst in 500 ccm Wasser, 180 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser, die der Mischung langsam zuzusetzen sind. Nach mehrstündigem Stehen bei 30—40° wird auf 0° abgekühlt, vom Sulfat abgesaugt und auf 1 l aufgefüllt.

Natriumsulfantimonat, $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$.

Schlippesches Salz.

I. Auf trockenem Weg.

Die Darstellung auf trockenem Weg nach Schlippe geschieht in der Weise, dass man in einem bedeckten hessischen Tiegel ein inniges Gemenge von 8 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat und 3 Teilen

[1]) Nach H. u. W. Biltz, Uebungsbeispiele.

[2]) Dissertation, München 1909.

Kohle bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Alsdann trägt man unter Umrühren 6 Teile fein gepulvertes Antimontrisulfid ein, welche man mit 1,2 Teilen Schwefel mengt, und setzt das Erhitzen, unter Vermeidung einer allzu hohen Temperatur, in gut bedecktem Tiegel bis zum abermaligen ruhigen Schmelzen und vollkommenem Verschwinden der grauen Farbe des Schwefelantimons fort. Die so erhaltene gleichmässige Masse giesst man auf ein Eisenblech, zerkleinert sie nach dem Erstarren und kocht sie mit der etwa zehnfachen Menge Wasser aus. Nachdem die Lösung sich etwas geklärt hat, wird sie filtriert, der Rückstand auf dem Filter mit etwas heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Kristalle werden auf einem Trichter gesammelt, nach dem Abfiltrieren der Mutterlauge mit etwas verdünnter Natronlauge abgespült und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Mutterlauge kann nach Zusatz von etwas Natronlauge durch weiteres Eindampfen von neuem zur Kristallisation gebracht werden.

II. Auf nassem Weg.

Die Darstellung kann nach Rüst[1]) auf nassem Wege in der Weise erfolgen, dass man in einer grösseren Porzellanschale 7,7 g Aetznatron in Wasser löst, 18 g fein gepulvertes Schwefelantimon und 3 g Schwefelblumen oder gepulverten Stangenschwefel einträgt und unter beständigem Rühren bis zum Sieden erhitzt. Das verdampfende Wasser wird während des fortgesetzten Kochens von Zeit zu Zeit erneuert. Man erhält die Mischung im Sieden, bis die anfangs graue Färbung verschwunden und in eine gelbliche übergegangen ist. Dann dekantiert man die Lösung durch ein Filter und zieht den in der Schale belassenen Rückstand nochmals mit etwa 50 ccm Wasser unter Kochen aus. Nach dem Filtrieren werden die Laugen vereinigt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Wird hierbei die Flüssigkeit braun und trübe, so setzt man ein wenig Natronlauge zu. Die erhaltenen Kristalle werden auf einem Trichter gesammelt; aus der eingeengten Mutterlauge lässt sich noch eine zweite Kristallisation erhalten.

Eigenschaften: Fast farblose oder hellgelbliche Tetraeder, welche sich an der Luft durch oberflächliche Verwitterung mit einer braunen Kruste überziehen. Löslich in drei Teilen Wasser, dagegen nicht in Alkohol. Die Aufbewahrung erfolgt zweckmässig in einem weithalsigen Glase, indem man das Salz mit einer alkoholischen Aetznatronlösung bedeckt.

---

[1]) Anleit. z. Darst. anorg. Präp. 1903.

Natriumgoldchlorid, $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$.

Natriumaurichlorid.

Man verdampft[1]) eine Lösung von 4 Teilen Gold in Königswasser zur Trockene, löst den Rückstand in 8 Teilen Wasser, fügt dazu 1 Teil Natriumchlorid, dampft auf das halbe Volumen ab und lässt erkalten, worauf die Verbindung kristallisiert.

Eigenschaften: Pomeranzengelbe, lange vierseitige Säulen oder Tafeln, die luftbeständig sind. In Wasser 1 : 1, auch in Alkohol leicht löslich.

Prüfung.

Die Reinheit des Präparates ergibt sich nach E. Schmidt[2]) zunächst durch die gute Ausbildung der Kristalle, sowie durch die trockene Beschaffenheit, die vollkommene Luftbeständigkeit und Löslichkeit derselben in absolutem Alkohol.

Kupfer. Man scheide aus einer Probe das Gold durch vorsichtiges Glühen im Porzellantiegel ab, erwärme den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser und prüfe die filtrierte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff.

Natriumuranchlorür, $UCl_4 \cdot 2NaCl$.

Diese Verbindung wird nach Moissan[3]) durch Erhitzen von Natriumchlorid in Uranchlorürdampf dargestellt. In einer Röhre aus böhmischem Glas entwickelt man auf der einen Seite Uranchlorür durch Erhitzen von Uran in einem Chlorstrom. Der Dampf dieser Verbindung streicht über zu dunkler Rotglut erhitztes Natriumchlorid, das sich am anderen Ende der Röhre befindet. Er wird vom Natriumchlorid völlig absorbiert, indem das letztere sich dabei zuerst färbt und dann rasch zusammenschmilzt.

Eigenschaften. Apfelgrüne, kristallinische Masse, die ohne Zersetzung gegen 390° schmilzt. Löst sich in Wasser.

Natriumvanadat, $Na_3VO_4 \cdot 16H_2O$.

Natriumorthovanadat.

1 Mol. Vanadinpentoxyd werden mit 3 Mol. Natriumkarbonat[4]) so lange erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Das Schmelzprodukt nimmt beim Erkalten zuerst eine dunkelgrüne Farbe an, welche sich dann

---

[1]) Figuier, J. Pharm. 6 (1820) 64; 8 (1822) 1?7.
[2]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 1139.
[3]) Ann. Chim. Phys. (7) 9 (1896) 265.
[4]) Proc. Roy. Soc. 18 (1870) 316; J. B. 1870, 370.

in Gelb verwandelt und zuletzt, nach dem vollständigen Erkalten weiss wird. Die geschmolzene Masse wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und diese Lösung sogleich mit einer grösseren Menge von kaltem Alkohol überschichtet, wobei dann nach einigen Stunden sich das Salz in einem Haufwerk farbloser, nadelförmiger Kristalle ausscheidet. Es wird mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Farblose Kristallnadeln, welche sehr unbeständig sind. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch und zersetzt sich von selbst. Beim Kochen zerfällt es rasch in Tetranatriumvanadat und Natronlauge. Das Salz schmilzt bei 866°.

Kalium, K.

Metallisches Kalium ist ein von der Technik im grossen dargestelltes Produkt, dessen Herstellung im kleinen Maßstab im Laboratorium nicht rationell ist.

Von der äusseren Oxydschicht befreit man das käufliche Kalium nach Harcourt[1]), indem man es in ein beiderseits offenes, am unteren Ende mit Leinwand zugebundenes Glasrohr bringt, welches mit Hilfe eines Korkes in ein zweites weiteres und unten geschlossenes Rohr eingefügt ist, füllt zur Hälfte mit Steinöl, erhitzt zum Schmelzen des Kaliums und drückt das Metall mit Hilfe eines an einem Glasstabe befestigten Korkes durch das Leinen. Einfacher gelingt dieses nach Wislicenus, Elvert und Kurtz[2]). indem man das Kalium in einer mit Aether gefüllten Schale unter Zugabe einiger Tropfen Alkohol hin- und herrollt. Die Kruste fällt dann ab.

Eigenschaften: Weiches, silberweisses Metall von starkem Glanz, das bei 62,5° schmilzt. Spez. Gew. bei 0° = 0,8629. Sehr reaktionsfähig gegen Wasser, weshalb es an der Luft rasch anläuft und sich mit einer Schicht von Hydroxyd überzieht. Auf Wasser geworfen reagiert es sehr heftig, so dass der entwickelte Wasserstoff sich entzündet und gewöhnlich unter Explosion das Metall herumgeschleudert wird. (Vorsicht!) Auch Alkohol kommt durch Kaliummetall zur Entzündung. An der Luft verbrennt es zu Kaliumtetroxyd, auf Kupfer-, Silber-, Eisen-, Platin-, Goldblech abgebrannt, überträgt nach K. A. Hofmann das brennende Kalium den Sauerstoff auf diese Metalle und führt sie in die höchsten Oxyde über.

Die Aufbewahrung des Kaliums geschieht unter Petroleum in gut schliessenden Gefässen.

---

[1]) Gmelins Handbuch, 7. Aufl. II, 1, S. 5.

[2]) Ber. **46** (1913) 3398.

Kaliumpulver.

Man nimmt nach Vournasos[1]) ein Metallstück mit ebenen Flächen und reinigt es sorgfältig mit Hilfe eines scharfen Messers unter Petroleum auf allen freien Flächen. Dann bringt man dasselbe, ohne es abzutrocknen, in ein zur Hälfte mit reinem flüssigen Paraffin gefülltes Becherglas. Das Paraffin muss vollkommen neutral sein und wird zweckmässig durch eine kleine Flamme bis auf 100° erhitzt. Das Metall sinkt unter und schmilzt am Boden des Gefässes; man erhöht die Temperatur auf 150—180°, wobei man die Flüssigkeit mit einem Glasstabe umrührt, ohne jedoch das geschmolzene Metall in mehrere Tropfen zu zerteilen. Man trennt auf diese Weise durch diese vorläufige Schmelzung alle Verunreinigungen vom Metall ab, die etwa darin enthalten sind, und man kann zu diesem Zwecke auch die Schmelzung, wenn nötig, 1- bis 2mal wiederholen. Das Metall bildet einen flachen Regulus von sehr schönem Silberglanz, welcher jetzt der Pulverisierung unterworfen werden kann.

Zu diesem Zwecke werden 500 g neutrales und wasserfreies Toluol vom Siedepunkt 110° für 3—5 g Kalium bis zum Sieden erhitzt, worauf man in die kochende Flüssigkeit den hergestellten Metallregulus einführt; dann giesst man das lebhaft siedende Toluol nebst dem Kalium schnell durch einen weithalsigen Trichter, der auf 100° erhitzt ist, in einen Jenenser Literkolben, der einen eingeschliffenen Stopfen haben kann und vorher ebenfalls wie der Trichter auf 100° im Luftbade angewärmt ist. Darauf schliesst man den Kolben sogleich. Alle diese Operationen müssen schnell ausgeführt werden. Nun schüttelt man den in ein Tuch eingehüllten Kolben mit beiden Händen möglichst kräftig. Die Temperaturerniedrigung des Kolbens erfolgt so allmählich derart, dass durch heftiges Schütteln eine ausserordentlich feine Verteilung des Alkalimetalls erreicht werden kann, von welcher in hohem Grade das Reduktionsvermögen abhängt.

Wenn man aus irgendeinem Grunde beim ersten Male keine vollkommene Zerteilung erreichen konnte, so erhitzt man das erhaltene Pulver wieder mit dem Toluol in einem Becherglase bis zum Sieden, giesst das Gemisch in einen auf 100° angewärmten Kolben und wiederholt das Schütteln wie vorher. Man erhält schliesslich ein ziemlich feines Pulver. Für qualitative Untersuchungen und um die Zerteilung zu beschleunigen, kann man in das Gemisch eine Anzahl Glasperlen, die auf 100° angewärmt sind, hineinbringen und mit diesen schütteln.

Eigenschaften: Das auf diese Weise hergestellte Kaliumpulver hat graugrüne Farbe und ist an der Luft ausserordentlich leicht entzündlich; es muss immer unter Toluol bleiben. Man bereitet jedesmal die für eine bestimmte Reduktion erforderliche Menge.

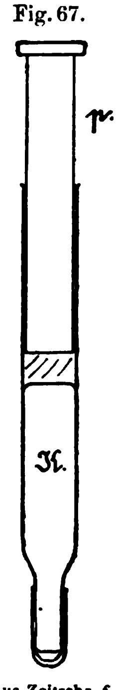
[1]) Z. anorg. Chem. **81** (1913) 364.

Kaliumamalgam.

Für die Darstellung von Kaliumamalgam hat M. Reuter[1]) folgende zweckmässige Methode angegeben:

Um das anzuwendende Kalium oberflächlich zu reinigen und nicht durch Abschneiden der äusseren Kruste einen zu grossen Verlust zu haben, schmilzt man es unter siedendem Xylol um und vereinigt die sich bildenden silberglänzenden kleinen Kügelchen durch entsprechende Berührung mit einem Glasstab zu einer grösseren, zusammenhängenden Masse. In der zuerst von Berzelius[2]) beschriebenen Weise saugt man das geschmolzene Metall in eine kleine Pipette (Fig. 67), die man unten mit einer Hülse vom Zutritt der Luft abschliesst. Beim Einsaugen achtet man darauf, dass eine Xylolschicht über der Schicht des Metalls in die Pipette tritt. Sollte das Kalium nicht eng an den Wänden anliegen, so presst man es durch Einsetzen des Pistills p in noch warmem Zustande fest. Befindet sich in der Auslaufspitze der Pipette etwas Xylol, so wäscht man dasselbe mit reinem Aether fort. Nach dem Einsaugen des Kaliums in die Pipette empfiehlt sich übrigens deren Auslaufspitze und unteren Teil sofort in kaltes Xylol zu bringen, damit das Metall an dieser Stelle rasch erstarrt und nicht unter Selbstentzündung ausläuft.

Fig. 67.



Aus Zeitschr. f. Elektrochemie, 1902, S. 803.

Das Amalgam wird in einer absolut trockenen und sauerstoffreien Wasserstoffatmosphäre bereitet, wozu der in der Fig. 68 wiedergegebene Apparat dient.

Der Wasserstoff, in einem Kippschen Apparat entwickelt, wird zuerst mit Wasser, dann mit Permanganatlösung, dann (zwei Waschflaschen) mit Chromchlorürlösung und schliesslich mit Silbernitratlösung gewaschen. Darauf passiert das Gas zur Trocknung zwei Lungesche Zehnkugelröhren mit konzentrierter Schwefelsäure und tritt dann in den Apparat ein, welchen die Figur darstellt. w_1 ist eine Waschflasche mit konzentrierter, durch längeres Kochen möglichst vollständig entwässerter Schwefelsäure; von den beiden U-Röhren u_1 und u_2 ist die erste mit geschmolzenem Aetzkali und die zweite mit metallischem Natrium in erbsengrossen Stücken beschickt. G ist das eigentliche Darstellungsgefäss, das in einem Paraffinbade steht, welches seinerseits durch ein Sandbad erhitzt wird. (Zum Erhitzen der Schmelzgefässe für metallisches Kalium wählt man zweckmässig Paraffinbäder, da eine Entzündung

[1]) Z. Elektrochem. 8 (1902) 802.

[2]) Lehrbuch (1844) II, 57.

beim Zerspringen des Gefässes dadurch vermieden wird; das geschmolzene Kalium fällt einfach in das Paraffin.) Die Waschflasche w_2 ist auch mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und dient einerseits zur Kontrolle, ob der Apparat schliesst, und verhindert andererseits den Zutritt feuchter Luft zum Gefäss G. Die Verbindung der einzelnen Gefässe geschieht stets so, dass Glas auf Glas stösst; die Korke an den Röhren u_1 und u_2 werden durch Siegellacküberzug gedichtet. Gefäss G hat einen Kautschukstopfen als Verschluss, alle anderen Apparate (Waschflaschen) sind mit eingeschliffenen Stopfen versehen.

Man lässt einen ziemlich lebhaften Wasserstoffstrom zirkulieren und überzeugt sich bei a, ob das System mit Wasserstoff gefüllt ist. Ist dies vollkommen der Fall, so bringt man die mit Kalium gefüllte und gewogene Pipette rasch in die vorher verschlossene Mittelbohrung

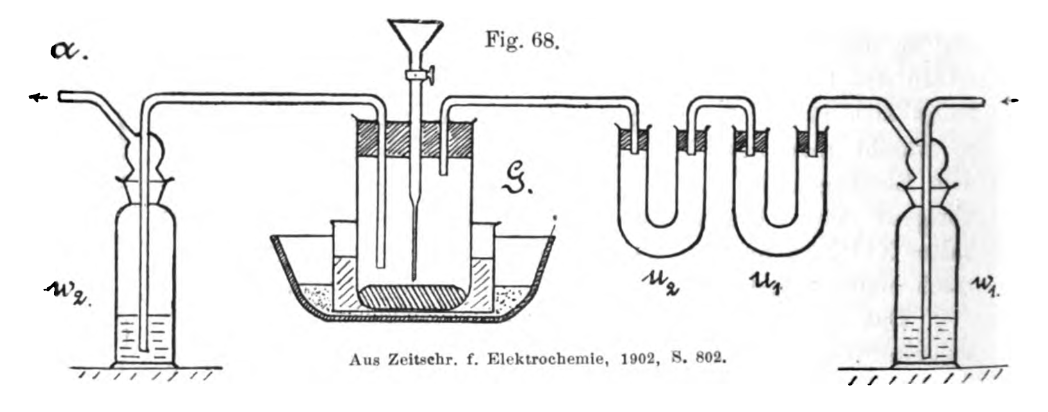


Fig. 68.

Aus Zeitschr. f. Elektrochemie, 1902, S. 802.

im Stopfen des Gefässes G, erwärmt das Kalium vorsichtig von aussen bei gleichzeitigem schwachen Pressen mit dem Pistill p, und kann so das Kalium als silberglänzendes Metall tropfenweise in das Gefäss bringen, das zweckmässig vorher auf 80—90° erwärmt wurde. Mit einiger Uebung gelingt es leicht, ein Nachlaufen des Xylols aus der Pipette zu vermeiden. Nun vertauscht man die Pipette rasch mit dem in der Figur dargestellten Kapillartrichter und wägt sie zurück; je nach der Menge des abgeflossenen Kaliums berechnet man die zur Herstellung des Amalgams gewünschter Konzentration nötige Quecksilbermenge, welche man entweder abwägt oder bei kleineren Mengen mittels einer in 0,01 ccm eingeteilten Pipette abmisst und zulaufen lässt. Das Quecksilber muss sehr vorsichtig zugefügt werden; die Reaktion ist anfangs sehr heftig und das Gefäss springt, wenn man rasch grössere Mengen Quecksilber zugibt. Wenn das ganze Quecksilber zugefügt ist, so setzt man das Erhitzen des Gefässes G so lange fort, bis man eine völlig homogene, geschmolzene Masse vor sich hat. Das Glas des Ge-

fässes bei G wird nicht angegriffen. Das Kalium wird, wie erwähnt, auf 80—90° vorgewärmt und die Temperatur schliesslich, wenn es nötig ist, auf 200° gesteigert.

Zuletzt vertauscht man den Kapillartrichter mit einem dünnwandigen, unten stark verengten Glasrohr und saugt in dieses, unter Vorschaltung einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche, das Amalgam. Ist letzteres im Rohr erstarrt, so schützt man es vor Luftzutritt oben durch Eingiessen von geschmolzenem Paraffin, unten durch Zuschmelzen.

Eigenschaften: Kaliumamalgam, welches auf 1 Teil Kalium 200 Teile Quecksilber oder mehr enthält, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei 180 Teilen Quecksilber bröcklig, bei 100—140 Teilen hart. Es ist gegen Wasser und andere Agentien noch reaktionsfähiger als Natriumamalgam.

Kaliumhydrid, KH.

Die Darstellung von Kaliumhydrid geschieht nach Moissan[1]), indem man in eine Röhre aus böhmischem Glas metallisches Kalium in einem Eisenschiffchen bringt, die Luft mit ganz trockenem Wasserstoffgas verdrängt, einen kleinen Ueberdruck dieses Gases erhält und die Röhre in ihrem hinteren Teil auf 360° erhitzt, während der vordere etwas kälter gehalten wird. Das sich ziemlich langsam bildende Hydrid sublimiert nach vorn in den kälteren Teil des Rohres. Wenn der Versuch beendet ist, lässt man den Apparat im Wasserstoffstrom erkalten, zieht dann das Schiffchen mit dem noch nicht umgewandelten Kalium heraus und verschliesst die Röhre an beiden Enden.

Eigenschaften: Feine weisse Nadeln. Die Substanz zersetzt sich zuweilen unter Entzündung unter der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit sofort unter Entwicklung von Wasserstoff und Hinterlassung von Kaliumhydroxyd. Auf Wasser gebracht tritt unter Zischen und stürmischer Wasserstoffentwicklung (ohne Feuererscheinung, wenn das Hydrid frei ist von metallischem Kalium) Zersetzung ein.

Kaliumhydroxyd, KOH.

Aetzkali, Kalium hydricum, Kalium causticum.

Kaliumhydroxyd ist ein technisches Produkt. Es kommt im chemischen Laboratorium in drei verschiedenen Sorten zur Verwendung, nämlich als:

1. Kalium hydricum purissimum, 2. Kalium hydricum purum alcohole depuratum, 3. Kalium hydricum depuratum.

[1]) Compt. rend. **134** (1902) 18.

Volumgewicht von Kalilaugen bei 15° (Lunge ber.).

Spez. Gew.	Baumé	Twaddle	100 Gew.-T. enthalten		1 cbm enthält kg	
			K_2O	KOH	K_2O	KOH
1,007	1	1,4	0,7	0,9	7	9
1,014	2	2,8	1,4	1,7	14	17
1,022	3	4,4	2,2	2,6	22	26
1,029	4	5,8	2,9	3,5	30	36
1,037	5	7,4	3,8	4,5	39	46
1,045	6	9,0	4,7	5,6	49	58
1,052	7	10,4	5,4	6,4	57	67
1,060	8	12,0	6,2	7,4	66	78
1,067	9	13,4	6,9	8,2	74	88
1,075	10	15,0	7,7	9,2	83	99
1,083	11	16,6	8,5	10,1	92	109
1,091	12	18,2	9,2	10,9	100	119
1,100	13	20,0	10,1	12,0	111	132
1,108	14	21,6	10,8	12,9	119	143
1,116	15	23,2	11,6	13,8	129	153
1,125	16	25,0	12,4	14,8	140	167
1,134	17	26,8	13,2	15,7	150	178
1,142	18	28,4	13,9	16,5	159	188
1,152	19	30,4	14,8	17,6	170	203
1,162	20	32,4	15,6	18,6	181	216
1,171	21	34,2	16,4	19,5	192	228
1,180	22	36,0	17,2	20,5	203	242
1,190	23	38,0	18,0	21,4	214	255
1,200	24	40,0	18,8	22,4	226	269
1,210	25	42,0	19,6	23,3	237	282
1,220	26	44,0	20,3	24,2	248	295
1,231	27	46,2	21,1	25,1	260	309
1,241	28	48,2	21,9	26,1	272	324
1,252	29	50,4	22,7	27,0	284	338
1,263	30	52,6	23,5	28,0	297	353
1,274	31	54,8	24,2	28,9	308	368
1,285	32	57,0	25,0	29,8	321	385
1,297	33	59,4	25,8	30,7	335	398
1,308	34	61,6	26,7	31,8	349	416
1,320	35	64,0	27,5	32,7	363	432
1,332	36	66,4	28,3	33,7	377	449
1,345	37	69,0	29,3	34,9	394	469
1,357	38	71,4	30,2	35,9	410	487
1,370	39	74,0	31,0	36,9	425	506
1,383	40	76,6	31,8	37,8	440	522
1,397	41	79,4	32,7	38,9	457	543
1,410	42	82,0	33,5	39,9	472	563
1,424	43	84,8	34,4	40,9	490	582
1,438	44	87,6	35,4	42,1	509	605
1,453	45	90,6	36,5	43,4	530	631

Spez. Gew.	Baumé	Twaddle	100 Gew.-T. enthalten		1 cbm enthält kg	
			K_2O	KOH	K_2O	KOH
1,468	46	93,6	37,5	44,6	549	655
1,483	47	96,6	38,5	45,8	571	679
1,498	48	99,6	39,6	47,1	593	706
1,514	49	102,8	40,6	48,3	615	731
1,530	50	106,0	41,5	49,4	635	756
1.546	51	109,2	42,5	50,6	655	779
1,563	52	112,6	43,6	51,9	681	811
1,580	53	116,0	44,7	53,2	706	840
1,597	54	119,4	45,8	54,5	731	870
1,615	55	123,0	47,0	55,9	754	902
1,634	56	126,8	48,3	57,5	789	940

Spezifisches Gewicht der Kalilauge bei verschiedenem Gehalt an KOH; Temperatur 15° (Pickering).

% KOH	Spez. Gew.	% KOH	Spez. Gew.	% KOH	Spez. Gew.	% KOH	Spez. Gew.
1	1,00834	14	1.12991	27	1,25918	40	1,39906
2	1,01752	15	1,13995	28	1,26954	41	1,41125
3	1,02671	16	1,14925	29	1,27997	42	1,42150
4	1,03593	17	1,15898	30	1,29046	43	1,43289
5	1,04517	18	1,16875	31	1,30102	44	1,44429
6	1.05443	19	1,17855	32	1,31166	45	1,45577
7	1,06371	20	1,18839	33	1,32236	46	1,46733
8	1,07302	21	1,19837	34	1,33313	47	1,47896
9	1,08240	22	1,20834	35	1,34396	48	1,49067
10	1,09183	23	1,21838	36	1,35485	49	1,50245
11	1.10127	24	1,22849	37	1,36586	50	1,51430
12	1,11076	25	1,23866	38	1,37686	51	1,52622
13	1,12031	26	1,24888	39	1,38793	52	1,53822

Diese drei Präparate unterscheiden sich hauptsächlich in bezug auf Gehalt an Chlorid, Sulfat, Kieselsäure und Tonerde.

Darstellung und Aufbewahrung der wässerigen Lösung erfolgt wie beim Natriumhydroxyd.

Eigenschaften des Aetzkalis: Weisse, kristallinische Masse vom spez. Gew. 2,1, die bei Rotglühhitze zu einem wasserhellen Oel schmilzt und bei Rotglut verdampft. Aus der Luft zieht Aetzkali begierig Kohlensäure an. In Wasser ist es unter Erwärmung leicht löslich.

Prüfung des Kalium hydricum pur. (alcohol. depur.)[1].

Das Präparat enthält mindestens 80 % Kaliumhydroxyd.

Sulfat. Die Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser wird mit 10 ccm Salzsäure (1,124) angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit Bariumchloridlösung versetzt. Nach 12stündigem Stehen soll sich kein Bariumsulfat abscheiden.

Nitrat. a) Man versetzt eine Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,11), 1 Tropfen Indigolösung (1:1000), einem Körnchen Natriumchlorid und hierauf mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die blaue Färbung dieser Mischung darf innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden.

b) 25 g Kaliumhydroxyd werden in einem Destillationskolben in 100 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man je 5 g Zinkstaub und Eisenpulver, welches durch Reduktion mit Wasserstoff erhalten wurde. Nachdem der Destillationskolben mit einem Kühler und einer Vorlage (U-Röhre), welche 3—5 ccm $^1/_5$n-Salzsäure und 10 ccm Wasser enthält, verbunden worden ist, lässt man einige Stunden stehen und destilliert sodann mit kleiner Flamme ca. 25 ccm ab. Das Destillat wird unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit $^1/_5$n-Kalilauge titriert. Zur Neutralisation des Ammoniaks sollen höchstens 0,2 ccm $^1/_5$n-Salzsäure verbraucht worden sein.

Chlorid. Die Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser und 5 ccm Salpetersäure (1,153) darf auf Zusatz von einigen Tropfen Silbernitratlösung nur opalisieren, aber keinen Niederschlag zeigen.

Kieselsäure. 5 g Kaliumhydroxyd werden in einer Platinschale in 25 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm Salzsäure (1,124) auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird $^1/_2$ Stunde auf dem Sandbade bei ca. 120° getrocknet und hierauf in 10 ccm Salzsäure (1,124) und 90 ccm Wasser gelöst. Ein etwa unlöslicher Rückstand wird abfiltriert und ausgewaschen; derselbe betrage nach dem Glühen nicht mehr als 0,0025 g.

Tonerde, Kalk und Schwermetalle. 5 g Kaliumhydroxyd sollen sich in 20 ccm Wasser klar und farblos lösen. Diese Lösung wird auf 100 ccm verdünnt, mit 25 ccm verdünnter Essigsäure (1,041) und darauf mit 10 ccm Ammoniaklösung (0,96) versetzt; es darf innerhalb 5 Minuten höchstens schwache Trübung, aber keine Abscheidung von Tonerdeflocken stattfinden und auf Zusatz von Ammoniumoxalatlösung und Schwefelammonium nicht sogleich eine Veränderung eintreten.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Kaliumtetroxyd, K_2O_4.

Kaliumperoxyd.

Man bringt nach Harcourt[1]) reines Kaliummetall in einen mit trockenem Stickstoff gefüllten Rundkolben aus schwer schmelzbarem Glase, erhitzt zum Schmelzen des Kaliums und verdrängt den Stickstoff durch langsames Zuleiten eines Luftstromes, der eine Chlorkalziumröhre[2]) passiert hat (also nicht absolut trocken ist!). Dabei färbt sich die anfänglich graue Oberfläche des geschmolzenen Metalls dunkelblau, wird uneben und beginnt unter Auftreten von weissem Rauch zu glimmen; hierauf bilden sich unter stetiger Absorption des Sauerstoffes mattweisse Auswüchse, bis nach 2—3 Stunden alles Metall verschwunden und in ein gelbes amorphes Pulver verwandelt ist, welches man zur vollständigen Oxydation noch einem langsamen Sauerstoffstrom aussetzt.

Eigenschaften: Gelbe amorphe Masse, die an feuchter Luft rasch Wasser anzieht und Sauerstoff entwickelt. Durch Wasser wird es unter Aufbrausen (Sauerstoffentwicklung) und Bildung von Kaliumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Reagiert mit vielen oxydablen Stoffen unter Feuererscheinung.

Kaliumnitrit, KNO_2.

Salpetrigsaures Kalium, Kalium nitrosum.

In einem Tiegel erhitzt man nach C. Rüst[3]) 100 g Kaliumnitrat zum Schmelzen und trägt unter gutem Umrühren mit einem eisernen Spatel portionsweise 204 g Blei ein. Das Blei wird lebhaft oxydiert und bei fleissigem Umrühren ist die Reaktion in 25—30 Minuten meist vollendet. Man giesst die noch breiige Masse in eine Eisenschale oder auf ein grosses Eisenblech aus, um sie hernach leichter zerkleinern zu können.

Die gut gepulverte Masse wird wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und die Lauge durch ein Faltenfilter filtriert. In die noch heissen vereinigten Filtrate leitet man während einiger Minuten, nicht länger, Kohlensäure, um in Lösung gegangene Bleiverbindungen als Karbonate auszufällen; nach nochmaliger Filtration wird auf dem Wasserbade eingedampft. Man neutralisiert die erhaltene Lösung genau mit verdünnter Salpetersäure und lässt erkalten. Es scheiden sich Kristalle von unangegriffenem Kaliumnitrat aus, welche abfiltriert werden. Die Lösung wird nunmehr zur Trockene eingedampft und die restierende

[1]) J. Chem. Soc. **15** (1861) 276; Compt. rend. **158** (1914) 843.

[2]) Nach Holt und Sims, J. Chem. Soc. **65** (1894) 432.

[3]) Anleit. z. Darst. anorg. Präp., 1903.

Salzmasse auf freier Flamme eingeschmolzen. Man giesst die flüssige Masse auf ein Eisenblech aus, zerschlägt sie nach dem Erstarren und füllt die Stücke noch warm in eine vorher tarierte Pulverflasche ein.

Eigenschaften: Weisse, faserig kristallinische Masse, welche aus der Luft Wasser anzieht und zerfliesst; nach Marcel Oswald ist reines wasserfreies Kaliumnitrit nicht hygroskopisch. Handelsform: Weisse oder schwach gelblich gefärbte Stangen.

Prüfung.

Schwermetalle. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium keine Veränderung erleiden.

Sulfat. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen auf Zusatz von 5 ccm Salpetersäure (1,153) und Bariumnitratlösung nicht verändert werden.

Kaliumnitrat, KNO_3.

Kalisalpeter, Kalium nitricum.

Kaliumnitrat ist ein Produkt der Grosstechnik.

Im Laboratorium kommt fast ausschliesslich Kalium nitricum purissimum in Verwendung. Der Rohsalpeter und der sog. raffinierte Salpeter ist meist durch Natriumnitrat, Chloride und Sulfate stark verunreinigt.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige, luftbeständige prismatische Kristalle, welche in Weingeist leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich sind. Bei 339° schmilzt der Salpeter zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt zersetzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und Kaliumnitrit gebildet wird.

100 Teile Wasser lösen nach Gay-Lussac bei:

0°	11,5°	15°	18°	25°	45°	65,5°	97,6°	100°	114,5°	
13,3	22,2	26	29,2	38,4	74,6	125,4	236,4	247	327,4	Teile Kaliumnitrat.

Spezifisches Gewicht der Kaliumnitratlösung bei 15° (nach Gerlach).

% KNO_3	Spezifisches Gewicht	% KNO_3	Spezifisches Gewicht	% KNO_3	Spezifisches Gewicht
1	1,00641	8	1,05197	15	1,09977
2	1,01283	9	1,05861	16	1,10701
3	1,01924	10	1,06524	17	1,11426
4	1,02566	11	1,07215	18	1,12150
5	1,03207	12	1,07905	19	1,12875
6	1,03870	13	1,08596	20	1,13599
7	1,04534	14	1,09286	21	1,14361

Prüfung[1]).

Sulfat. Die Lösung von 3 g Kaliumnitrat in 60 ccm Wasser soll auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure (1,124) und Bariumchloridlösung nach 12stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

Chlorid. Die Lösung von 1 g Kaliumnitrat in 20 ccm Wasser soll, mit 1 ccm Salpetersäure (1,153) angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Chlorat und Perchlorat. Wird 1 g Kaliumnitrat schwach geglüht, der Glührückstand in 20 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 1 ccm Salpetersäure versetzt, so darf auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Veränderung eintreten.

Kalk und Schwermetalle. a) Die Lösung von 3 g Kaliumnitrat in 50 ccm Wasser soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. b) Ebenso darf die Lösung von 3 g Kaliumnitrat in 50 ccm Wasser weder durch Ammoniaklösung noch durch Ammoniumoxalatlösung oder Schwefelammonium verändert werden.

Eisen. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure (1,124) durch Kaliumrhodanidlösung nicht gerötet werden.

Nitrit. Die Lösung von 1 g Kaliumnitrat in 20 ccm Wasser wird mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,11) und mit 1 ccm einer frisch bereiteten, farblosen Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin (0,5:100) versetzt; es darf keine gelbe oder gelbbraune Färbung eintreten.

Kaliumfluorid, KF.

Fluorkalium.

I. Neutrales Salz.

Zur Darstellung des wasserfreien Salzes versetzt man nach Berzelius[2]) wässerige Flußsäure in einer Platinschale mit soviel Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert, dampft ab und glüht.

Eigenschaften: Kristallisiert aus der wässerigen Lösung beim Abdampfen unter 40° in farblosen Würfeln, welche unter der Glühhitze schmelzen und scharf salzig schmecken. Die Kristalle zerfliessen rasch an der Luft. Die wässerige Lösung ätzt Glas. Unlöslich in Alkohol.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.
[2]) Lehrbuch III, 99.

II. Dreifachsaures Salz, $KF \cdot 3HF$.

Zur Darstellung des dreifachsauren Salzes dampft man nach Moissan[1]) die Lösung von 1 Mol. Kaliumfluorid und 3 Mol. Flußsäure im Oelbade bei 85° ein. Es hinterbleibt eine klare Flüssigkeit, welche keine Säuredämpfe mehr abgibt und bei 68° zu einer sehr harten Kristallmasse erstarrt.

Eigenschaften: Harte Kristallmasse, die in trockener Luft (sogar im Vakuum) keine Säure verliert, in feuchter Luft aber sehr leicht Wasser anzieht und dann Säuredämpfe ausstösst. Zerfällt in Wasser, in normales Salz und Fluorwasserstoffsäure.

Kaliumchlorid, KCl.

Chlorkalium, Kalium chloratum.

Unreines, technisches Kaliumchlorid, welches Magnesium- und Eisensalze, Sulfate usw. enthält, lässt sich nach Bender[2]) am besten in folgender Weise reinigen: $^1/_2$ kg des Salzes wird in einer 3 Liter fassenden Reibschale mit 1,5 Liter kaltem Wasser verrieben, durch ein Faltenfilter in eine Porzellanschale von 3 Liter Inhalt filtriert und die Flüssigkeit gelinde erhitzt. Hierauf wird eine aus 5 g Aetzkalk bereitete Kalkmilch und ein geringer Ueberschuss reines Bariumchlorid zugesetzt. (Etwa 12 g; um das Ende der Reaktion zu ermitteln, entnimmt man dem Flüssigkeitsrande mittels Kapillare eine Probe.) Nachdem der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat, wird in ein Becherglas filtriert und die klare Flüssigkeit mit einer Lösung von 15 g reinem, wasserfreiem Kaliumkarbonat gefällt. Das Filtrat wird in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und möglichst schnell bei grosser Heizflamme auf etwa $^1/_2$ Liter eingedampft. Das abgeschiedene Chlorkalium wird mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und durch Erwärmen in einer Porzellanschale unter Umrühren mit einem Glasstab getrocknet.

Eigenschaften: Farblose, salzig schmeckende Würfel, welche oft säulenartig verlängert sind. Luftbeständig. Verknistert in der Hitze, schmilzt und erstarrt nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse, deren Lösung unverändert neutral reagiert.

100 Teile Wasser lösen

bei 0°	10°	15°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
29,3	32,0	33,4	34,7	37,4	40,1	42,8	45,5	48,3	51,0	53,8	56,6	Teile Kaliumchlorid[3])

Unlöslich in absolutem Alkohol.

[1]) Compt. rend. **106** (1888) 547.

[2]) Anleit. z. Darst. anorg. Präp. 1893.

[3]) Nach Mulder, Scheikund. Verhandel. **1864**, 39.

Prüfung[1]).

Schwermetalle und alkalische Erden. Die Lösung von 3 g Chlorkalium in 50 ccm Wasser darf weder durch Ammoniumoxalatlösung noch durch Natriumkarbonatlösung oder Schwefelammonium verändert werden.

Sulfat. 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) sollen auf Zusatz von Bariumchloridlösung und nach 12stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

Kaliumhypochlorit, KOCl.

Unterchlorigsaures Kalium, Kalium hypochlorosum.

Kaliumhypochlorit ist nur in wässeriger Lösung bekannt (Liquor Kalii hypochlorosi, Eau de Javelle). Man erhält dieselbe, wenn man in einer Auflösung von 1 Teil Kaliumkarbonat in 10 Teilen Wasser so lange Chlor einleitet, dass diese nur noch wenig alkalisch reagiert und sich Kohlensäure zu entwickeln anfängt oder indem man einen wässerigen Auszug von Chlorkalk so lange mit Pottaschelösung versetzt als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht.

Kaliumchlorat, $KClO_3$.

Chlorsaures Kalium, Kalium chloricum.

Kaliumchlorat wird ausschliesslich grosstechnisch gewonnen.

Eigenschaften: Luftbeständige, farblose, perlmutterglänzende Blättchen oder 4- und 6seitige monokline Tafeln, welche sich in 17 Teilen kaltem oder in 2 Teilen siedendem Wasser lösen.

100 Teile Wasser lösen nach Gay-Lussac

bei 0°	15°	35°	50°	75°	104,8°
3,3	6,0	12,0	19,0	36,0	60,0 Teile $KClO_3$.

In absolutem Alkohol ist Kaliumchlorat fast unlöslich.

Bemerkung. Mit brennbaren Körpern wie Kohle, Schwefel, Schwefelmetallen, Stärke, gelbem und rotem Phosphor, darf Kaliumchlorat in einem Mörser nicht zusammengerieben werden.

Prüfung[1]).

Erdalkalien und Chlorid. 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) sollen weder durch Ammoniumoxalat- noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Schwermetalle. Die Lösung von 3 g Kaliumchlorat in 30 ccm warmem Wasser soll klar sein und darf durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Nitrat. 1 g Kaliumchlorat soll, mit 5 ccm Natronlauge (1.3) und einem Gemisch von je 0.5 g Zinkstaub und Eisenpulver erwärmt, Ammoniak nicht entwickeln, welches mit feuchtem Lackmuspapier nachzuweisen wäre.

Sulfat. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen auf Zusatz von Bariumchloridlösung und nach 12stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

Arsen. 20 g Kaliumchlorat werden in einer geräumigen Porzellanschale mit 100 ccm Salzsäure (1.124) übergossen. Sobald die Chlorentwicklung nachgelassen hat, wird die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft.

Man setzt die Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparat mit Hilfe von 20 g arsenfreiem, granuliertem Zink und verdünnter Schwefelsäure (1:5) in Gang und bringt alsdann den Abdampfungsrückstand, welchen man in 50 ccm Wasser gelöst hat, in kleinen Mengen in den Entwicklungskolben des Marshschen Apparates; nach 2stündigem Gange darf in der Reduktionsröhre kein Anflug von Arsen wahrnehmbar sein.

Kaliumperchlorat, $KClO_4$.

Ueberchlorsaures Kalium, Kalium perchloricum.

Kaliumperchlorat entsteht neben Kaliumchlorid bei mässigem Erhitzen von Kaliumchlorat in Abwesenheit von Katalysatoren (Braunstein, Eisenoxyd usw.). Zu seiner Darstellung im kleinen verfährt man nach H. und W. Biltz[1]) folgendermassen: 50 g Kaliumchlorat werden in einem ca. 100 ccm fassenden, neuen Porzellantiegel mit einem Bunsenbrenner schwach erhitzt, so dass das Salz eben schmilzt. Ohne die Wärmezufuhr zu steigern, erhält man den Tiegel bei möglichst gleichbleibender Temperatur, wobei Sauerstoff kaum entweicht, der Schmelzfluss aber langsam dickflüssiger und teigig wird. Wenn die Masse nach 10—15 Minuten völlig gleichmässig halbfest geworden ist, lässt man erkalten. Man lässt die Schmelze mit 50 ccm kaltem Wasser stehen, bis sie völlig zerfallen ist, saugt das ungelöste Kaliumperchlorat ab und kristallisiert aus 200 ccm Wasser um. Ausbeute: 30 g.

Eigenschaften: Wasserhelle Kristalle des rhombischen Systems, die bei 610° schmelzen. Das Salz löst sich in 57,9 Teilen

[1]) Uebungsbeispiele.

Wasser von 21,3°, in 65 Teilen von 15°, in 88 Teilen von 10°, in 5,5 Teilen von 100°. Es reagiert vollkommen neutral und schmeckt in Lösung schwach kühlend.

Kaliumbromid, KBr.

Bromkalium, Kalium bromatum, Kalium hydrobromicum, Kalium hydrobromatum.

Die Darstellung des Kaliumbromids kann mit Vorteil nur in chemischen Fabriken geschehen. Ueber eine Gewinnung von Bromkalium als Nebenprodukt siehe unter „Kaliumbromat"!

Eigenschaften: Farblose, würfelförmige, glänzende, luftbeständige Kristalle. Kaliumbromid löst sich bei 15° (unter starker Temperaturerniedrigung) in 1,7 Teilen Wasser, bei 100° in 1 Teil Wasser.

Nach Kremers[1]) löst sich 1 Teil Bromkalium bei:

0°	20°	40°	60°	80°	100° in
1,87	1,55	1,34	1,18	1,07	0,98 Teilen Wasser.

In Alkohol löst sich das Salz im Verhältnis 1:200.

Prüfung[2]).

Kaliumkarbonat. Die wässerige Lösung (1:20) sei neutral; sie bläue empfindliches rotes Lackmuspapier nicht und werde auch durch Zugabe eines Tropfens Phenolphtaleïnlösung nicht gerötet.

Bromsaures Kalium. Zerriebenes Kaliumbromid soll sich, auf weissem Porzellan ausgebreitet, nach Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb färben.

Schwermetalle, Kaliumsulfat und Bariumsalz. Je 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) dürfen weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Bariumnitratlösung, noch durch verdünnte Schwefelsäure verändert werden.

Jodid. 20 ccm der Lösung (1:20) mit 2 oder 3 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und alsdann mit 5 ccm Chloroform versetzt, dürfen letzteres nach dem Umschütteln nicht violett färben.

Kaliumchlorid. 10 ccm der wässerigen Lösung des bei 100° getrockneten Kaliumbromids (3 g in 100 ccm) sollen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 25,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen. Kaliumchlorid ist fast in jedem Bromkalium, wenn auch zumeist in ganz geringen Mengen, vorhanden. Die aufgestellte Prüfungsvorschrift lässt einen Gehalt an Kaliumchlorid bis zu 1% zu.

[1]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch d. pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 549.
[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.



Kaliumbromat, $KBrO_3$.

Bromsaures Kalium, Kalium bromicum.

Man lässt nach H. und W. Biltz[1]) in eine Lösung von 62 g Kaliumhydroxyd in 62 ccm Wasser unter Wasserkühlung 80 g Brom tropfen (Abzug!). Die Lösung färbt sich bald bleibend gelb und später fällt Kaliumbromat als Kristallpulver aus; nach völligem Erkalten wird es abgesaugt und aus 130 ccm siedendem Wasser umkristallisiert. (Die Mutterlaugen verarbeitet man zweckmässig auf Bromkalium. Dies geschieht durch Eindampfen zu einer halbfesten Masse, die dann mit 5 g gesiebtem Holzkohlenpulver innig gemischt und völlig getrocknet wird. Man erhitzt die Mischung in einem grossen Porzellantiegel auf einem Fletscherbrenner 1 Stunde lang zum Glühen, wobei man zum Zusammenhalten der Hitze ein Asbestrohr um den Tiegel stellt. Es wird dann mit 120 ccm Wasser gelöst, der Rückstand mit 20 ccm Wasser nachgewaschen und die filtrierte Flüssigkeit zur Kristallisation eingedampft.)

Eigenschaften: Farblose Kristalle. Bromsaures Kalium verändert sich beim Erhitzen bis 180° nicht, gibt im Schmelzfluss Sauerstoff ab und hinterlässt Bromkalium. 100 Teile Wasser lösen bei

0°	20°	40°	60°	80°	100°	
3,11	6,92	13,24	22,76	33,90	49,75	Teile Kaliumbromat.

In Alkohol sehr wenig löslich.

Kaliumjodid, KJ.

Jodkalium, Kalium jodatum, Kalium hydrojodicum. Kalium hydrojodatum.

Kaliumjodid wird nach H. u. W. Biltz[1]) zweckmässig in folgender Weise dargestellt: 7—8 g Eisenfeilspäne und 50 ccm Wasser werden in einem $^1/_4$ Liter-Erlenmeyerkolben unter Umschütteln portionsweise mit 25 g Jod vermischt. Die Mischung wird etwas erwärmt, bis alles Jod gebunden und die Farbe der Lösung sattgelb geworden ist (Ferrojodid); die vom überschüssigen Eisen abgegossene Flüssigkeit wird mit weiteren 5 g Jod bis zur Lösung des letzteren erwärmt und dann in eine siedende Lösung von 17 g Kaliumkarbonat in 50 ccm Wasser gegossen. Die in einer Abdampfschale befindliche, ziemlich dicke Mischung wird bei weiterem Erhitzen dünnflüssig, während sich die Eisenoxyde abscheiden. Eine kleine abfiltrierte Probe muss farblos und eisenfrei sein; andernfalls wäre noch ein wenig Kaliumkarbonat zu der siedenden Lösung zu geben. Das Filtrat wird zunächst in einer Abdampfschale stark eingekocht, wiederum filtriert und dann in einem Becherglase ein-

[1]) Uebungsbeispiele.

geengt, bis eben Kristallabscheidung beginnt. Man überlässt die Lösung zur langsamen Kristallabscheidung an einem warmen Ort sich selbst. Schliesslich lässt man völlig erkalten. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit ein wenig kaltem Wasser abgespült. Spülwasser und Mutterlauge werden zur Gewinnung weiterer Kristallportionen eingeengt. Ausbeute: 25—35 g.

Eigenschaften: Harte, durchsichtige oder weisse Würfel, die an nicht sehr feuchter Luft beständig sind. Das Salz schmilzt noch unter der Rotglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer perlglänzenden Kristallmasse. Bei heller Rotglut verflüchtigt es sich ziemlich rasch. In Wasser sehr leicht löslich. 100 Teile Wasser lösen bei:

−22,65°	−11,53°	0,0°	9,55°	12,9°	21,05°	29,1°	37,3°	45,75°
107,2	116,3	126,1	133,7	137,9	143,3	149,6	156,7	163,6

55,05°	65,0°	74,75°	86,35°	110,2°	120,0°	
169,1	178,3	185,6	194,6	216,1	221,0	Teile Kaliumjodid

Nach Kremers bedarf 1 Teil Jodkalium zur Lösung

bei	0°	20°	40°	60°	80°	100°	
	0,79	0,70	0,63	0,57	0,53	0,51	Teile Wasser.

Auch in Alkohol, Azeton, Pyridin löslich; 100 Teile absoluter Alkohol lösen bei 13,5° 2,5 Teile Jodkalium, heisser Alkohol löst viel mehr und setzt beim Erkalten Nadeln von Jodkalium ab. 100 Teile Azeton lösen bei — 2,5° 3,08 Teile, bei 22° 2,38, bei 56° 1,21 Teile. 100 Teile Pyridin lösen bei 10° 0,26 Teile, bei 119° 1,10 Teile Jodkalium. Die wässerigen Lösungen nehmen Jod auf unter Bildung lockerer Verbindungen, wie $KJ \cdot J_2$.

Prüfung[1]).

Karbonat. Zerriebenes, feuchtes Kaliumjodid auf feuchtes, rotes Lackmuspapier gebracht, soll dieses nicht sofort violettblau färben. Die Lösung von 0,5 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser soll auf Zusatz von einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht rot gefärbt werden.

Metalle und Sulfat. Je 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) sollen weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Bariumchloridlösung verändert werden.

Zyankalium. Versetzt man 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) mit einem Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und 5 ccm Natronlauge (1,3), erwärmt auf 50—60° und versetzt sodann mit 10 ccm Salzsäure (1,124), so darf eine Blaufärbung nicht eintreten.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Jodsaures Salz. 20 ccm der mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereiteten Lösung (1 : 20) dürfen sich auf Zusatz von Stärkelösung und 2—3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort blau färben.

Nitrat. Erwärmt man 1 g Kaliumjodid mit 5 ccm Natronlauge und einer Mischung aus je 0,5 g Zinkstaub und Eisenpulver, so darf sich Ammoniak nicht entwickeln, welches mit feuchtem Lackmuspapier nachzuweisen wäre.

Chlorid, Bromid, Thiosulfat. 0,2 g Kaliumjodid werden in 2 ccm Ammoniaklösung (0,96) gelöst, mit 13 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung unter Umschütteln gemischt und filtriert. Das Filtrat soll nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt noch dunkel gefärbt werden.

Kaliumtrijodid, $KJ \cdot J_2$.

Kaliumtrijodid wird nach Wells und Wheeler[1]) dadurch erhalten, dass man in eine heiss gesättigte wässerige Lösung von Jodkalium die berechnete Menge Jod einträgt und die erhaltene Lösung auf 0° abkühlt.

Eigenschaften: Dunkelblaue, fast schwarze, lange Prismen, die äusserst hygroskopisch sind. Beim Eintragen in Wasser bleibt etwas Jod ungelöst.

Kaliumjodat, KJO_3.

Jodsaures Kalium, Kalium jodicum.

Kaliumjodat lässt sich leicht durch Einwirkung von Jod auf Kaliumchlorat in salpetersaurer Lösung erhalten. H. u. W. Biltz[2]) geben folgende Vorschrift:

In einem 200 ccm-Kolben werden 30 g Kaliumchlorat in 60 g warmem Wasser gelöst, 35 g Jod eingetragen und zu der mässig warm gehaltenen Mischung 1—2 ccm heisse konzentrierte Salpetersäure gegossen. Nach etwa 1—2 Minuten setzt eine lebhafte Reaktion ein: Ströme von Chlor, die ein wenig Jod mitreissen, entweichen (Abzug!). Wenn die Entwicklung nachlässt, erhitzt man bis das Chlor weggekocht ist und setzt schliesslich, wenn fast alles Chlor entfernt ist, noch etwa 1 g Jod zu. Nach weiterem Einkochen lässt man erkalten, wobei fast alles Kaliumjodat auskristallisiert; man saugt auf einer Glaskugel ab und gewinnt durch Eindampfen den Rest.

---

[1]) Z. anorg. Chem. 1 (1892) 453.

[2]) Uebungsbeispiele.

Das Rohprodukt, das regelmässig etwas saures Salz enthält, wird in 150 ccm heissem Wasser gelöst und sorgfältig mit Kalilauge neutralisiert. Beim Erkalten kristallisiert reines Salz in guter Ausbeute aus.

Eigenschaften: Farblose, matte oder milchweisse Würfel. 1 Teil Kaliumjodat löst sich

bei	0°	20°	40°	60°	80°	100°	
in	21,11	12,29	7,76	5,40	4,02	3.10	Teilen Wasser.

Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich aber erst bei bedeutend höherer Temperatur als das Kaliumchlorat in Sauerstoff und ruhig schmelzendes Kaliumjodid.

Kaliumpentasulfid, K_2S_5.

Fügt man nach Rule und Thomas[1]) die den verschiedenen möglichen Polysulfiden entsprechenden Mengen Schwefel zu alkoholischem Kaliumhydrosulfid, so erhält (nach dem Autor) man in allen Fällen allein das Kaliumpentasulfid. Zu seiner Darstellung löst man 1 g Kalium in 15 ccm Alkohol, sättigt die Lösung mit trockenem Schwefelwasserstoff, fügt 1,64 g Schwefel hinzu und kocht etwa 1 Stunde im Wasserstoffstrom.

Eigenschaften: Orangerote, äusserst hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Kristalle, die bei 130° dunkel, bei 182° schwarz werden, bei 200—205° sintern und bei etwa 220° ohne Zersetzung schmelzen. Wenig löslich in Alkohol.

Kaliumsulfat, K_2SO_4.

Kalium sulfuricum, Tartarus vitriolatus.

Kaliumsulfat wird in der Grosstechnik gewonnen.

Eigenschaften: Weisse, harte, luftbeständige, rhombische Kristalle, welche sich in 10 Teilen Wasser von 15° und in 4 Teilen siedenden Wassers lösen. In Weingeist ist es unlöslich.

Prüfung[2])

Chlorid, Schwermetalle (Fe, Cu), Kalk und Magnesia. Je 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) sollen weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat- oder Silbernitratlösung verändert werden.

Eisen. Die Lösung von 1 g Kaliumsulfat in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Kaliumrhodanidlösung farblos bleiben.

[1]) J. Chem. Soc. **105** (1914) 2819.

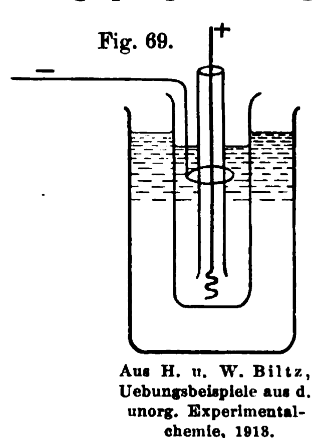
[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Kaliumpersulfat, $K_2S_2O_8$.

Kalium persulfuricum.

Nach Elbs[1]) verfährt man folgendermassen: In ein grösseres mit Eiswasser gefülltes Becherglas stellt man ein weites Probierrohr oder ein kleines Becherglas von ca. 14 cm Höhe und 5 cm Weite und hängt in dies an einem Drahtdreiecke (in der Figur 69 nicht gezeichnet) ein beiderseits offenes Glasrohr von 11 cm Länge und etwa 2 cm Weite (abgesprengtes enges Probierglas). Als Kathode dient eine Schleife aus Platindraht, die kurz unter der Oberfläche des Elektrolyten sich um das abgesprengte Probierglas herumlegt; als Anode ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, der 1,5—2 cm aus dem Glasrohr herausragt und durch das Probierglas bis auf den Boden des weiteren Gefässes reicht.

Fig. 69.



Aus H. u. W. Biltz, Uebungsbeispiele aus d. unorg. Experimentalchemie, 1918.

Man füllt den kleinen Apparat zur Hälfte mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbisulfat. Die Stromdichte an der Anode betrage 100 Amp. auf 100 qcm. (Man messe das herausragende Ende des Platindrahtes und berechne die Oberfläche als die eines Zylinders.) Die Stromstärke wird bei mässig starken Platindrähten weniger als 1 Amp. betragen. Die Temperatur des Elektrolyten soll niedriger als 15° sein und ist leicht auf 6—8° zu halten. Wenige Minuten nach Einschaltung des Stromes scheiden sich Kristalle des schwer löslichen Persulfates ab. Man setze die Elektrolyse einmal 40 Minuten, ein anderes Mal 1 Stunde lang fort, sauge das ausgeschiedene Salz auf einem gehärteten Filter ab und wasche es mit Alkohol und Aether. Nach dem Trocknen im Exsikkator wägt man die Ausbeute. In der angegebenen Weise werden in 40 bzw. 60 Minuten 1,25—1,65 g 92—95proz. Präparat bei einer Stromausbeute von 41—45% gewonnen. Das Salz wird umkristallisiert, indem man es mit heissem Wasser löst, rasch abfiltriert und kühlt.

Eigenschaften: Kleine Prismen, beim langsamen Abkühlen grosse tafelförmige Kristalle. Entwickelt beim Erhitzen Schwefeltrioxyd und Sauerstoff. Bei Einwirkung auf Metallsalzlösungen tritt Zersetzung in Schwefelsäure, Sulfat und Sauerstoff ein, während Metalle, die ein Peroxyd zu bilden vermögen, wie Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Bleisalze, bei Gegenwart von Alkalien zu schwarzen Peroxyden oxydiert werden.

[1]) Z. Elektrochem. 2 (1895) 162; Uebungsbeispiele aus der unorg. Experimentalchemie, 2. Aufl. (1913) 127.

Nitrilosulfonsaures Kalium, $N(SO_3K)_3 \cdot 2H_2O$.

Man neutralisiert nach Claus und Koch[1]) die Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 200—250 ccm Wasser mit gasförmigem Schwefeldioxyd und vermischt die Flüssigkeit mit der Lösung von 25 g Kaliumnitrit in 100 ccm Wasser. Die Abscheidung erfolgt schon nach 2 bis 3 Minuten und ist so gross, dass das Ganze zum Kristallbrei erstarrt. Man lässt 1 Stunde lang stehen, löst dann das ausgeschiedene Salz in der Mutterlauge (ev. unter Zusatz von etwas Wasser) auf dem Wasserbade wieder auf und lässt die klare Lösung erkalten. Das Salz scheidet sich dann in schönen Kristallnadeln aus.

Eigenschaften: Schöne, glänzende Kristallnadeln, die sich beim Aufbewahren im Laufe eines Monats in Bisulfat und imidosulfonsaures Kalium zersetzen. In kaltem Wasser schwer löslich. Siedendes Wasser verseift zu amidosulfonsaurem Kalium; bei nur kurzem Kochen bildet sich imidosulfonsaures Salz.

Kaliumimidosulfonat, $NH(SO_3K)_2$.

Imidosulfonsaures Kalium.

Man lässt nach Raschig[2]) nitrilosulfonsaures Kali, mit ein wenig einer sehr verdünnten Schwefelsäure durchfeuchtet, einen Tag lang stehen und kristallisiert dann den mit kaltem Wasser gewaschenen Kristallbrei aus schwach ammoniakalischer Lösung um.

Eigenschaften: Körnige Kristallaggregate oder glänzende Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch siedendes Wasser zunächst in amidosulfonsaures Kalium verwandelt, bei anhaltendem Kochen mit Wasser (besonders säurehaltigem) unter Bildung von schwefliger Säure, Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat zersetzt. In festem Zustande beständig.

Kaliumamidosulfonat, $NH_2(SO_3K)$.

Amidosulfonsaures Kalium.

Das Salz kann nach Raschig[1]) leicht aus imidosulfonsaurem oder nitrilosulfonsaurem Kali erhalten werden, wenn man diese Salze mit wenig Wasser einige Zeit im Sieden erhält. Man entfernt nachher die dabei entstandene freie Schwefelsäure durch kohlensauren Kalk, filtriert vom gebildeten Kalziumsulfat ab und dampft das Filtrat ein. Es

---

[1]) Ann. **152** (1869) 336.

[2]) Ann. **241** (1887) 171.

[3]) Ann. **241** (1887) 176.

kristallisiert zuerst das schwerer lösliche Kaliumsulfat aus, und aus der letzten dickflüssigen Mutterlauge schiessen schliesslich grosse, oft schön ausgebildete Kristalle von Amidosulfonat an.

Eigenschaften: Farblose Kristalle; in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol.

Kaliumhydroxylamindisulfonat, $N(OH)(SO_3K)_2 \cdot 2\,H_2O$.

Hydroxylamindisulfonsaures Kalium.

Das hydroxylamindisulfonsaure Kalium wird nach Raschig[1]) am bequemsten in grösserer Menge gewonnen, wenn man zuerst nach der Gleichung

$$NaNO_2 + 2NaHSO_3 = N(OH)(SO_3Na)_2 + NaOH$$

das hydroxylamindisulfonsaure Natrium herstellt und dessen Lösung durch die äquivalente Menge Chlorkaliumlösung fällt. Man bringt 69 g Natriumnitrit, fein gepulvert oder in möglichst wenig Wasser gelöst, in einen Kolben, fügt dazu eine grössere Menge Eis und lässt langsam unter fortwährendem Umschwenken die nach der obigen Gleichung berechnete Menge von Natriumbisulfitlösung einfliessen. Es muss zuletzt noch etwas Eis vorhanden sein. Dann wird eine kalte gesättigte Lösung von 150 g Chlorkalium zugefügt und die Flüssigkeit zum Kristallisieren stehen gelassen. Im Laufe von 24 Stunden scheidet sich etwa die Hälfte der berechneten Menge von hydroxylamindisulfonsaurem Kali in harten kompakten Kristallen aus, welche sich leicht von geringen Mengen der feinen Nadeln des nitrilosulfonsauren Salzes durch Abschlämmen derselben trennen lassen. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser, dem ein wenig Kalilauge oder Ammoniak zugefügt ist, kann das Salz, welches einige Neigung zeigt, übersättigte Lösungen zu bilden, gereinigt werden; es schiesst dann in schönen glänzenden Nadeln an.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Kristalle. Sehr schwer löslich in Wasser, weit leichter in verdünnter Kalilauge. Das Salz zerfällt in einigen Tagen zu einer sauer reagierenden Masse von Hydroxylaminmonosulfonsäure und Kaliumsulfat.

Stickoxyddisulfonsaures Kalium, $N_2O_2(SO_3K)_4$ [bzw. $NO(SO_3K)_2$].

Oxysulfazotinsaures Kalium, Peroxylaminsulfonsaures Kalium.

Zur Darstellung von peroxylaminsulfonsaurem Kalium geht man nach Raschig[2]) von hydroxylamindisulfonsaurem Kalium aus. Etwa 5 g dieses Salzes werden mit Wasser, am besten unter Zusatz einiger

[1]) Ann. **241** (1887) 183.

[2]) Ann. **241** (1887) 224.

Tropfen Kalilauge, fein zerrieben und dann mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser in ein Kölbchen gebracht. Man gibt dazu eine Messerspitze Bleisuperoxyd und erwärmt unter fortwährendem Umschwenken auf dem Wasserbade auf etwa 40°. Nach etwa 10 Minuten wird die entstandene violette Lösung mit Hilfe eines Saugfilters vom bleihaltigen Rückstand getrennt und längere Zeit auf 0° abgekühlt. Im Verlauf einiger Stunden scheidet sich eine orangegelbe kristallinische Masse ab; dieselbe wird auf poröse Tonplatten gestrichen und in den Exsikkator gestellt. Da die trockene Substanz sich äusserst leicht zersetzt, wobei sie nitrose Gase ausstösst und ihre Farbe verliert, so darf man sie nicht allzulange aufbewahren.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen. In Wasser mit blauvioletter Farbe ziemlich leicht löslich. Die Lösung ist sehr unbeständig; beim Ansäuern entfärbt sie sich in wenig Augenblicken, während Zusatz von Alkali die Lösung haltbarer macht. Unlöslich in Alkohol.

Stickoxydschwefligsaures Kalium, $K_2SO_3 \cdot N_2O_2$.

Nach Hantzsch[1]) verfährt man zur Darstellung von stickoxydschwefligsaurem Kalium am besten nach folgender Methode, welche das Salz stets sicher, rasch und in guter Ausbeute liefert: Von einer abgewogenen Menge Aetzkali wird ein Viertel in einem geräumigen Rundkolben in wenig Wasser gelöst und durch Uebersättigen mit Schwefeldioxyd in Kaliumbisulfit verwandelt. Alsdann wird die übrige Menge Kaliumhydroxyd hinzugegeben, mit Wasser eben in Lösung gebracht und noch mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Man verdrängt nun die Luft aus dem Kolben durch einen kräftigen Strom von in einem Gasometer angesammelten Stickoxyd, verschliesst dann mit einem Gummistopfen die Gasableitungsröhre und presst das Stickoxyd unter dem Druck des Gasometers in die alkalische Sulfitlösung, die man durch Einstellen in das Gasometerwasser kühlt. Auf diese Weise sättigt man nach kurzer Zeit, auch ohne Beaufsichtigung des Vorganges, rascher bei wiederholtem Schütteln, die Flüssigkeit mit Stickoxyd und erhält in derselben direkt durch die aussalzende Wirkung des im Ueberschuss angewandten Aetzkalis schöne, glänzende Kristalle von stickoxydschwefligsaurem Kali. Man giesst die Mutterlauge ab, bringt die Kristalle auf eine Tonplatte und wäscht sie (ohne erheblichen Verlust) 2mal mit Eiswasser. Die wasserhellen Nadeln sind dann vollständig rein.

[1]) Ber. **27** (1894) 3269.

Eigenschaften: Schöne, glänzende Nadeln, die sich in trockener Luft beliebig lange halten, in feuchter Atmosphäre aber langsam zersetzen unter Hinterlassung von Kaliumsulfat. Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Bildung von Stickoxydul und Kaliumsulfat.

Primäres Kaliumphosphat, KH_2PO_4.

Monokaliumphosphat.

Man setzt zu wässeriger Phosphorsäure soviel Kaliumkarbonat, dass die Lösung gegen Lackmus nur noch schwach sauer reagiert, und dampft auf dem Wasserbade ein. Beim Erkalten kristallisiert das Salz aus.

Eigenschaften: Tetragonale Kristalle. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Es schmeckt sehr sauer. Beim Erhitzen schmelzen die Kristalle zu einem klaren, beim Erkalten undurchsichtig werdenden Glas von Kaliummetaphosphat.

Kaliumkarbonat, K_2CO_3.

Pottasche, Kalium carbonicum, Sal tartari.

Die Pottasche ist ein Produkt der Technik. Es wird im Laboratorium rein gewonnen aus dem Kaliumbikarbonat durch Eindampfen in Silber- oder emaillierten Eisenschalen. Neben dem reinsten Kalium carbonicum finden sich im Handel nach C. Krauch[1]) Pottaschesorten von den verschiedensten Reinheitsgraden, deren Gehalt zwischen 50 bis 98% beträgt. Die rohe Pottasche ist oft nur 50proz.; sie enthält neben Feuchtigkeit grössere Mengen von Chlorkalium, Kaliumsulfat, Natriumkarbonat, Zyankalium, Schwefelkalium, auch ist sie infolge eines Gehaltes an Mangan- und Eisensalz gewöhnlich bläulich oder rötlich gefärbt. Die besseren Sorten enthalten nur wenige Prozente Sulfat und Chlorid. Das Kalium carbonicum purissimum ist frei von Sulfat und Silikat und enthält höchstens Spuren Chlorid und Bikarbonat.

Eigenschaften: Weisse, kristallinische, hygroskopische Masse von spez. Gew. 2,29, die bei 896° schmilzt und sich sehr leicht in Wasser löst.

100 Teile Wasser lösen bei:

0°	25°	50°	100°	130°	
105	114	121	126	196	Teile

Kaliumkarbonat[2]). Die konzentrierte, wässerige Lösung ist dickflüssig und wurde früher als Weinsteinöl (Oleum tartari) bezeichnet. In Alkohol und Aether ist es unlöslich.

[1]) Prüfung der chem. Reagentien (1896).

[2]) Die Angaben über die Löslichkeit variieren in der Literatur sehr.

Volumgewicht und Gehalt der Lösungen von Kaliumkarbonat bei 15° (Gerlach).

Vol.-Gew.	Proz. K_2CO_3	Vol.-Gew.	Proz. K_2CO_3	Vol.-Gew.	Proz. K_2CO_3	Vol.-Gew.	Proz. K_2CO_3	Vol.-Gew.	Proz. K_2CO_3	Vol.-Gew.	Proz. K_2CO_3
1,00914	1	1,09278	10	1,18265	19	1,27893	28	1,38279	37	1,49314	46
1,01829	2	1,10258	11	1,19286	20	1,28999	29	1,39476	38	1,50588	47
1,02743	3	1,11238	12	1,20344	21	1,30105	30	1,40673	39	1,51861	48
1,03658	4	1,12219	13	1,21402	22	1,31261	31	1,41870	40	1,53135	49
1,04572	5	1,13199	14	1,22459	23	1,32417	32	1,43104	41	1,54408	50
0,05513	6	1,14179	15	1,23517	24	1,33573	33	1,44338	42	1,55728	51
1,06454	7	1,15200	16	1,24575	25	1,34729	34	1,45573	43	1,57048	52
1,07396	8	1,16222	17	1,25681	26	1,35885	35	1,46807	44	1,57079	52,024
1,08337	9	1,17243	18	1,26787	27	1,37082	36	1,48041	45		

Prüfung[1]).

Schwermetalle. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen weder für sich noch nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

Chlorid. Die Lösung von 1 g Kaliumkarbonat in 20 ccm Wasser soll nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Zusatz von Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Sulfat. Werden 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) mit Salzsäure angesäuert und sodann einige Minuten lang gekocht, so darf durch Bariumchloridlösung innerhalb 12 Stunden keine Abscheidung von Bariumsulfat erfolgen.

Nitrat. Man löst 0,2 g Kaliumkarbonat in 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und mischt diese Flüssigkeit mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Schichtet man darüber nach dem Abkühlen 1 ccm Ferrosulfatlösung, so soll an der Berührungsfläche der beiden Schichten kein rotbrauner Ring auftreten.

Kaliumzyanid. Man löst 0,5 g Ferrosulfat in 5 ccm Wasser, fügt 5 ccm einer 5proz. Kaliumkarbonatlösung und 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung zu und erwärmt auf etwa 60—70°. Versetzt man sodann das Gemisch mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion, so darf weder eine Grünfärbung noch Abscheidung eines blaugefärbten Niederschlages eintreten.

Sulfid, Sulfit und Thiosulfat. Wird 1 ccm der wässerigen Lösung (1:20) in 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung gegossen, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, welcher beim Erwärmen auf 60—70° nicht dunkler (grau, bräunlich bis schwarz) gefärbt werden darf.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagention, Darmstadt.

Phosphorsäure. 5 g Kaliumkarbonat werden in 50 ccm Wasser gelöst. Man säuert die Lösung mit 50 ccm Salpetersäure (1,153) an und versetzt sie mit 25 ccm einer Ammoniummolybdatlösung. Nach zweistündigem Stehen bei zirka 40° soll Abscheidung eines gelben Niederschlages nicht erfolgt sein.

Kieselsäure. 5 g Kaliumkarbonat werden in einer Platinschale in 20 ccm Salzsäure (1,124) und 20 ccm Wasser gelöst und zur Trockene verdampft. Der Abdampfrückstand wird $^1/_2$ Stunde lang bei 120° getrocknet und sodann in 3 ccm Salzsäure (1,124) und 25 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung soll vollständig klar sein.

Tonerde und Kalk. Man versetzt die Lösung von 5 g Kaliumkarbonat in 25 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Essigsäure (1,041) mit 12 ccm Ammoniaklösung (0,96) und erwärmt sie $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade. Es darf keine Abscheidung von Flocken oder eines sonstigen Niederschlages eintreten; ferner soll die schwach alkalische Lösung nach Zusatz von Ammoniumoxalatlösung keine Veränderung zeigen.

Kaliumbikarbonat, $KHCO_3$.

Doppeltkohlensaures Kalium, Kalium bicarbonicum.

Man leitet in eine gesättigte Lösung von Kaliumkarbonat solange Kohlensäure ein, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz einer neutralen Magnesiumsalzlösung nicht mehr sofort eine Fällung erzeugt. Schon beim Einleiten der Kohlensäure scheidet sich ein Teil des Salzes aus. Die Mutterlauge liefert beim Stehen über Schwefelsäure eine weitere Menge des Salzes.

Eigenschaften: Farblose, luftbeständige, wasserfreie monokline Kristalle vom spez. Gew. 2,158, welche sich in 3,5 Teilen kalten Wassers mit sehr schwach alkalischer Reaktion lösen. Diese Lösung hat schwach alkalischen und zugleich salzigen Geschmack. In Alkohol löst sich das Salz im Verhältnis 1 : 2000. Magnesiumsalze werden durch die wässerige Lösung des sauren Karbonates, zum Unterschied von der des neutralen Karbonates, nicht gefällt. Beim Erhitzen auf 100°, schneller bei 200°, zerfällt das Salz in Kohlendioxyd, Wasser und Monokarbonat.

Kaliumthiokarbonat, K_2CS_3.

Sulfokohlensaures Kalium, thiokohlensaures Kalium.

Man schüttelt eine ziemlich konzentrierte Lösung von Kaliummonosulfid mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in einer verschlossenen Flasche bis zur Sättigung, trennt dann im Scheidetrichter die wässerige

Flüssigkeit vom überschüssigen Schwefelkohlenstoff und dampft sie im Vakuum bei 30° zur Trockene.

Eigenschaften: Rotbraune, hygroskopische Masse, die in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol wenig löslich ist.

Kaliumzyanid, KCN.

Zyankalium, Kalium cyanatum.

Kaliumzyanid ist ein technisches Produkt, dessen Darstellung im kleinen Maßstab sich nicht lohnt.

Eigenschaften: Farbloses, ausserordentlich giftiges, in Wasser leicht (1:2) lösliches Salz (spez. Gew. 1,52), das beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse in Würfeln, aus Lösungen in Oktaedern kristallisiert. In trockenem Zustande ist es geruchlos, an der Luft zieht es jedoch bald Feuchtigkeit an und riecht infolge der zersetzenden Wirkung der Kohlensäure nach Blausäure. Auch in siedendem Alkohol leicht löslich (65%). Die wässerige Lösung reagiert alkalisch und erleidet beim Aufbewahren, schneller beim Kochen Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und ameisensaures Kalium gebildet wird. Bei dunkler Rotglühhitze schmilzt Zyankalium zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen teilweise verflüchtigt. Beim Schmelzen an der Luft oder bei Zusatz von leicht reduzierbaren Schwermetalloxyden nimmt es Sauerstoff auf unter Bildung von Kaliumzyanat.

Aufbewahrung. Infolge der grossen Giftigkeit bewahrt man das Salz in wohlverschlossenen Glasflaschen vorsichtig auf.

Prüfung[1]).

Schwefelkalium. Die Lösung von 1 g Zyankalium in 20 ccm Wasser wird durch Bleiazetat rein weiss gefällt.

Kieselsäure. Etwa 5 g werden mit verdünnter Salzsäure zur Trockene verdampft (Blausäure entweicht, Vorsicht!), der etwaige Rückstand $^1/_2$ Stunde bei 100° getrocknet und mit wenig Salzsäure und 250 ccm Wasser gelöst; diese Lösung soll klar sein.

Chlorid. Zur Prüfung auf Kaliumchlorid glüht man eine Probe mit 2 Teilen Kaliumnitrat und 10 Teilen Kaliumkarbonat zur Zerstörung des Zyans, löst in Wasser, übersättigt mit Salpetersäure und setzt Silbernitrat hinzu; es soll kein Niederschlag von Chlorsilber entstehen.

Karbonat. Die Lösung von etwa 1 g Zyankalium in 20 ccm Wasser soll auf Zusatz von 5 ccm Salzsäure nur wenig aufbrausen.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Kaliumsulfozyanid, Kaliumferrozyanid, Kaliumsulfat. Die mit Salzsäure übersättigte, wässerige Lösung darf durch Eisenchlorid weder blau (Kaliumferrozyanid) noch rot (Kaliumsulfozyanid) gefärbt, noch durch Bariumchlorid weiss getrübt werden (Kaliumsulfat).

Rhodankalium, KCNS.

Thiozyankalium, Sulfozyankalium, Kaliumrhodanid.

Zur Darstellung von Rhodankalium wird nach Babcock[1]) ein Gemisch von 2 Teilen Zyankalium und 1 Teil Schwefel in einem eisernen Tiegel über dem Bunsenbrenner erhitzt, bis das Zyankalium vollständig geschmolzen und mit dem Schwefel gemischt ist und die blaue Schwefelflamme verschwunden ist. Hierauf lässt man soweit erkalten, dass ein in Wasser fallender Tropfen kein zischendes Geräusch mehr erzeugt, schüttet die noch heisse Masse in 3 Teile Wasser und filtriert. Das Filtrat enthält ausser Rhodankalium noch Schwefelkalium, Kaliumzyanat und -thiosulfat. Um diese Beimengungen zu zersetzen, fügt man verdünnte Schwefelsäure (1:4) bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab, verdampft auf $^1/_3$ des Volumens, lässt das Kaliumsulfat auskristallisieren und versetzt mit dem gleichen Volumen 90 proz. Alkohol, wodurch fast die ganze Menge des letzteren Salzes ausgefällt wird. Das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen ziemlich reines Rhodankalium; vollständig rein erhält man das Salz durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Eigenschaften: Farblose, prismatische, an der Luft zerfliessliche Kristalle, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen.

Prüfung[2]).

In Alkohol unlösliche Verunreinigungen. 1 g Kaliumrhodanid soll in 10 ccm siedendem, absolutem Alkohol vollständig und klar löslich sein.

Sulfat. Die Lösung von 1 g Kaliumrhodanid in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Bariumchloridlösung innerhalb 5 Minuten keine Veränderung zeigen.

Schwermetalle. Wird 1 g Kaliumrhodanid in 20 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt, so darf weder ein Niederschlag noch eine braune oder grüne Färbung entstehen.

Eisen. Die Lösung von 1 g Kaliumrhodanid in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (1,124) vollkommen farblos bleiben.

[1]) Chem. News. **13** (1866) 109.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Kaliumazetat, $CH_3 \cdot COOK$.

Essigsaures Kalium.

Zur Darstellung von Kaliumazetat neutralisiert man reine verdünnte Essigsäure mit Kaliumkarbonat und dampft zur Trockene ein. Da das Salz wegen seiner grossen Löslichkeit nicht umkristallisiert werden kann, ist es notwendig, reine Ausgangsmaterialien anzuwenden.

Eigenschaften: Weisse, an der Luft sehr zerfliessliche Kristallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser; es löst sich 1 Teil des Salzes bei 2° in 0,531, bei 13,9° in 0,437, bei 28,5° in 0,321, bei 62° in 0,203 Teilen Wasser. Die beim Sieden gesättigte Lösung enthält auf 1 Teil Salz nur 0,125 Teile Wasser und siedet bei 169°. Das trockene Salz schmilzt unterhalb der Glühhitze zu einer öligen, dunklen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, kristallinischen Masse erstarrt.

Kaliumoxalat, $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$.

Oxalsaures Kalium.

Man neutralisiert eine siedende, wässerige Lösung von Oxalsäure, dampft zur Kristallisation ein und lässt erkalten.

Eigenschaften: Farblose Kristalle von kühlendem, bitterem Geschmack. Bei 100° werden sie unter Wasserabgabe schnell undurchsichtig, verlieren das Kristallwasser aber vollständig erst bei 160°. 1 Teil des Salzes löst sich bei 16° in 3,03 Teilen Wasser.

Kaliumbitartrat, $HOOC \cdot (CHOH)_2 \cdot COOK$.

Saures weinsaures Kalium, Weinstein, Kalium bitartaricum, Tartarus depuratus, Cremor tartari.

Die Darstellung von chemisch reinem, vollkommen kalkfreiem Weinstein geschieht nach E. Schmidt[1]) am einfachsten auf folgende Weise: 150 Teile reiner Weinsäure werden in 500 Teilen destillierten Wassers gelöst. Die Lösung erhitzt man im Wasserbade auf nahezu 100°, neutralisiert sie dann mit reiner Pottasche — es sind dazu etwa 138 Teile Kaliumkarbonat erforderlich — und filtriert. Zu der erhaltenen Lösung fügt man hierauf unter Umrühren eine filtrierte Lösung von 150 Teilen reiner Weinsäure in 300 Teilen Wasser und stellt das Gemisch an einem kühlen Ort einige Zeit beiseite. Das ausgeschiedene kristallinische Weinsteinpulver wird auf einem Filter gesammelt und nach dem Abtropfen getrocknet. Aus der abgeflossenen Lösung können durch Eindampfen weitere Kristallisationen von reinem Weinstein gewonnen werden.

[1]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) II, 542.

Eigenschaften: Farblose, luftbeständige, rhombische, harte Kristalle vom spez. Gew. 1,956, geruchlos und von säuerlichem Geschmack. Reiner Weinstein löst sich bei 15° in 220 Teilen Wasser, bei 100° etwa in 15 Teilen Wasser zu einer sauer schmeckenden und sauer reagierenden Flüssigkeit, die polarisiertes Licht nach rechts dreht. 100 Teile Wasser lösen nach Alluard

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	0,32	0,40	0,57	0,90	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,76	6,90 Teile Weinstein.

In Alkohol ist der Weinstein kaum löslich; ganz unlöslich ist er in Aether. Aetzende und kohlensaure Alkalien begünstigen die Auflösung des Weinsteins in Wasser durch Bildung von neutralen Salzen der Weinsäure. Erhitzt stösst der Weinstein Karamelgeruch aus und verkohlt schliesslich unter Hinterlassung eines aus Kohle und Kaliumkarbonat bestehenden Rückstandes.

Kaliumborfluorid, KBF_4.

Borfluorwasserstoffsaures Kalium.

Die Darstellung von Kaliumborfluorid geschieht nach Stolba[1]) in einem geräumigen Glaskolben, der mittels eines Kautschukstopfens mit einem weiten, langen Glasrohr verbunden ist, welches in der Mitte zu einer geräumigen Kugel aufgeblasen ist. Man mischt in dem Kolben 156 g geschlämmten reinen Flußspat, 62 g kristallisierte gewöhnliche Borsäure, 327 g 33proz. Salzsäure und verdünnt mit 150 ccm Wasser. Es wird nun auf einem mit Asbest belegten Drahtnetz erwärmt und die Temperatur des Kolbens so hoch gesteigert, als es eben angeht, ohne dass Dämpfe aus dem Glasrohr entweichen. Wenn nach 2—3 Stunden der vorhandene Flußspat nicht mehr merklich angegriffen wird, lässt man den Kolben erkalten, verdünnt den Inhalt mit dem halben Volumen Wasser und filtriert durch ein von einem Leinenfilter geschütztes Papierfilter. Das Filtrat wird so lange mit einer warm gesättigten Salpeter- oder Chlorkaliumlösung versetzt, als sich noch ein Niederschlag absetzt, letzterer auf einem Leinenfilter oberflächlich ausgewaschen und hierauf kräftig ausgepresst. Man befeuchtet das Filter nach dem Pressen mit Wasser, presst wieder aus und wiederholt dies dreimal. Hierauf zerreibt man das gepresste Salz mit Wasser und wäscht nun so lange, bis die Chlorreaktion sehr schwach wird. Man presst nun abermals aus und kristallisiert aus siedendem ammoniakalischen Wasser um. Letzteres ist

[1]) C.-B. (3) 3 (1872) 395.



notwendig, um vorhandenes Kieselfluorkalium zu zersetzen. Die erhaltenen Kristalle werden bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen und abgepresst. Ausbeute 35 g reines Kaliumfluorid.

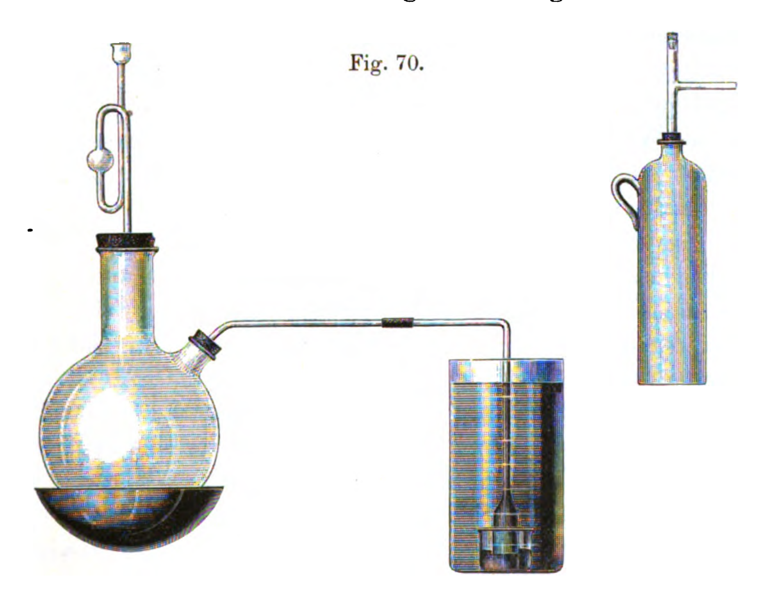
Eigenschaften: Glänzendes, kristallinisches Pulver, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (bei 20° 1 Teil Salz in etwa 220 Teilen Wasser). Schmilzt unterhalb der Rotglut zu einer wasserhellen Masse, die bei stärkerem Erhitzen Borfluorid entwickelt.

Kieselfluorkalium, K_2SiF_6.

Kaliumsilikofluorid.

Nach C. Rüst[1]) werden 100 g feinst gepulverter Flußspat in einem Mörser mit 40 g geschlämmten Quarzpulver gut gemischt und dann in einer Schale oder in einem Eisentiegel scharf getrocknet. Man füllt

Fig. 70.



das Gemisch noch warm in einen Tonkrug oder eine Tonflasche von etwa 1 Liter Inhalt, wie sie für Mineralwasser im Gebrauch sind. Man versieht den Krug mit einem Sicherheitsrohr und einem gebogenen Gasableitungsrohr, welches durch ein kurzes Stück Kautschukrohr mit einem rechtwinkelig gebogenen Glasrohr verbunden wird. An letzteres wird unten ein etwa 2 cm weites und 3—4 cm langes Glasrohr angeschmolzen, welches in ein auf dem Boden eines Zylinders oder grossen Becherglases von $1^1/_2$—2 Liter Inhalt stehendes, mit Quecksilber gefülltes Näpfchen taucht, um Verstopfung des Zuleitungsrohres durch

[1]) Anleit. z. Darst. anorg. Präp. 1903.

ausgeschiedene Kieselsäure zu vermeiden. Der Tonkrug sowie die Gasleitungsröhren sind vorher gut zu trocknen.

Ist der Apparat soweit zusammengebaut, so gibt man durch das Sicherheitsrohr einen Teil der Schwefelsäure, erwärmt gelinde und giesst in den Zylinder destilliertes Wasser ein. Sobald die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, überzieht sich jede durch das Quecksilber aufsteigende Blase, sobald sie mit dem Wasser in Berührung kommt, mit einer weissen Haut von Kieselsäure und wird meist absorbiert, bevor sie zur Wasseroberfläche emporgestiegen ist. Von Zeit zu Zeit, wenn der Gasstrom nachlässt, wird Schwefelsäure durch das Sicherheitsrohr nachgegeben. Sammelt sich im Zylinder zu viel Kieselsäure an, so dass die Masse breiig wird, so schöpft man einen Teil mit einer kleinen Porzellankelle oder einem Bechergläschen heraus, filtriert und gibt das Filtrat zurück.

Ist alle Schwefelsäure eingetragen und entwickelt sich auch bei etwas stärkerem Erwärmen kein Gas mehr, so wird das Einleitungsrohr herausgezogen und die Kieselsäure an der Pumpe durch einen mit einem Leinenstückchen versehenen Porzellanfilter abgesaugt und mit wenig destilliertem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat, welches meist noch etwas trübe ist, wird nochmals durch ein Faltenfilter gegeben und dann mit Kalilauge genau neutralisiert. Zweckmässig reserviert man einen Teil des Filtrates, um bei etwaigem Alkalischwerden abhelfen zu können. Ein Eindampfen der Lösung der freien Kieselfluorwasserstoffsäure vor dem Neutralisieren ist nicht angebracht, da dabei eine Zersetzung stattfindet. Es bildet sich ein farbloser, irisierender Niederschlag, der sich nach einiger Zeit zu Boden setzt. Man wartet ruhig diesen Punkt ab, dekantiert so weit wie möglich und gibt dann den Niederschlag auf ein Filter. Nach gutem Abtropfen wird mit sehr wenig Wasser gewaschen und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet.

Eigenschaften: Reguläre Kristalle. In Wasser wenig löslich: 1 Teil des Salzes löst sich in 790 Teilen Wasser. Beim Glühen entweicht Fluorsilizium, während Kaliumfluorid als Rückstand hinterbleibt.

Kaliumberylliumfluorid, K_2BeF_4.

Das zur Herstellung von metallischem Beryllium nach Krüss und Morath dienende Kaliumberylliumfluorid wird nach denselben Autoren[1]) in folgender Weise gewonnen:

Reines, frisch gefälltes und ausgewaschenes Berylliumhydroxyd wird in einer geräumigen Platinschale mit reiner, kieselfluorwasserstofffreier Flußsäure gelöst (Abzug!) und die eingeengte Lösung so lange

[1]) Ann. **260** (1890) 188.

mit einer konzentrierten Lösung reinen, siliziumfreien Fluorkaliums versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Hierauf wird das gebildete Kaliumberylliumfluorid mit kaltem Wasser gewaschen, gelöst und die Lösung unter stetem Umrühren so lange eingeengt, bis sich an der Oberfläche eine leichte Kristallhaut zu bilden beginnt. Das nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedene Salz wird auf einem Kautschuktrichter gesammelt, mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen, wiederum in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung bis zum Beginn einer abermaligen Kristallabscheidung in einer Platinschale eingeengt. Nach dreimaligem Umkristallisieren auf diese Weise ist das Salz rein. Es bildet auf dem Filter eine durchscheinende Kristallmasse, nach dem Trocknen bei 105° aber kleine sechsseitige Kriställchen von schneeweisser Farbe.

Auch Beryllerde, die durch geringe Mengen von Eisen und Aluminium verunreinigt ist, liefert nach obigem Verfahren reines Kaliumberylliumfluorid.

Eigenschaften: Farblose sechsseitige Blättchen des rhombischen Systems. Sie lösen sich in etwa 50 Teilen Wasser von 20°, in 19 Teilen siedenden Wassers.

Kaliumchromat, K_2CrO_4.

Chromsaures Kali, Kalium chromicum, Kalium chromicum flavum.

2 Teile gepulverten Kaliumbichromats werden nach E. Schmidt[1]) mit 4 Teilen kochenden Wassers übergossen. Dann wird der Mischung unter Umrühren Kaliumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion (nahezu 1 Teil) zugegeben. Aus der filtrierten gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kaliumchromat in Kristallen aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge können weitere Kristallisationen erhalten werden.

Eigenschaften: Das Kaliumchromat bildet gelbe, luftbeständige, rhombische Kristalle vom spez. Gew. 2,71. Es löst sich in 2 Teilen kalten Wassers zu einer intensiv gelb gefärbten, gegen Lackmus und Kurkuma nicht alkalisch, jedoch gegen Phenolphtaleïn (infolge einer geringen hydrolytischen Spaltung) schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Das Färbungsvermögen des Kaliumchromates ist so gross, dass eine wässerige Lösung von 1:40000 noch deutlich gelb gefärbt ist. Auf Zusatz von Säuren färbt sich die Lösung infolge Bildung von Kaliumdichromat rot. Beim trockenen Erhitzen färbt sich das Kaliumchromat rot, nimmt jedoch beim Erkalten wieder seine gelbe Farbe an. In Alkohol ist es unlöslich.

---

[1]) Ausführl. Lehrb. d. pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 909.

Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$.

Bichromsaures Kali, Kalium bichromicum, Kalium chromicum rubrum.

Kaliumdichromat ist ein grosstechnisches Produkt.

Eigenschaften: Schön rote, wasserfreie, trikline Säulen oder Tafeln vom spez. Gew. 2,69, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Teilen, bei 100° in $1^1/_4$ Teilen Wasser lösen. In Alkohol unlöslich. Die rotgelbe wässerige Lösung rötet Lackmus schwach und besitzt einen bitterlich herben Geschmack. Beim Kochen nimmt die Lösung eine intensivere Färbung an. Beim Erhitzen schmilzt das Kaliumdichromat ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder kristallinisch erstarrt. Bei Weissgluttemperatur wird es in Chromoxyd, Sauerstoff und Kaliumchromat zerlegt.

Prüfung[1]).

Sulfat. 3 g Kaliumdichromat werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 30 ccm Salzsäure (1,124) und Bariumchloridlösung versetzt. Nach 12stündigem Stehen soll keine Abscheidung von Bariumsulfat erfolgt sein.

Chlorid. Man versetzt die Lösung von 1 g Kaliumdichromat in 20 ccm Wasser mit 10 ccm Salpetersäure (1,153) und erwärmt das Gemisch auf ca. 50°. Durch Zufügen von einigen Tropfen Silbernitratlösung soll innerhalb 5 Minuten keine Trübung oder Abscheidung eines Niederschlages eintreten.

Tonerde und alkalische Erden. Die Lösung von 2 g Kaliumdichromat in 30 ccm Wasser soll nach Zusatz von 10 ccm Ammoniaklösung (0,96) und Ammoniumoxalatlösung innerhalb 12 Stunden keinen Niederschlag abscheiden.

Kaliumtrichromat, $K_2Cr_3O_{10}$.

Man löst 1 Mol. Kaliumdichromat und 3 Mol. Chromsäureanhydrid in Wasser und lässt über Schwefelsäure verdunsten.

Eigenschaften: Tiefrote, perlglänzende Prismen.

Kaliumchlorochromat, CO_3ClK.

Chlorchromsaures Kalium.

Zur Darstellung von chlorchromsaurem Kalium werden nach C. Rüst[2]) 50 g feingepulvertes Kaliumdichromat unter Erwärmen in einem Becherglase von etwa 300 ccm Inhalt in 65 ccm reiner konzen-

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) Anleit. z. Darst. anorg. Präp., 1903.

trierter Salzsäure, die mit 50 ccm Wasser verdünnt wurden, gelöst. Nach vollständiger Lösung wird durch einen Heisswassertrichter filtriert und zum Kristallisieren beiseite gesetzt. Nach etwa 24 Stunden saugt man die gebildeten Kristalle an der Wasserstrahlpumpe gut ab und trocknet sie auf einem Tonteller.

Eigenschaften: Rote, glänzende Kristallnadeln, die beim Erhitzen auf 100° Chlor abgeben. Aus Eisessig umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, ist das Salz unbegrenzt haltbar. Im Reagenzrohr mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt es rote Dämpfe von Chromylchlorid.

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$.

Uebermangansaures Kali, Kalium permanganicum, Kalium hypermanganicum.

Kaliumpermanganat ist ein technisches Produkt.

Eigenschaften: Wohlausgebildete, metallglänzende, rotviolette, fast schwarze rhombische Prismen vom spez. Gew. 2,71, die sich in 16 Teilen kalten und in 3 Teilen siedenden Wassers mit neutraler Reaktion zu einer intensiv violettroten Flüssigkeit lösen (Chamäleonlösung). Die konzentrierte Lösung besitzt violett- bis blaurote, die verdünnte eine rein rote Farbe. Das Färbungsvermögen der Kaliumpermanganatlösung ist so intensiv, dass eine wässerige Lösung von 1 : 500 000 in 20 cm hoher Schicht noch rötlich gefärbt erscheint. Die Löslichkeit in Wasser zeigt folgende Tabelle von Bradbury, in welcher t die Temperatur, W die Menge des festen Salzes (in Gramm) in 100 ccm gesättigter Lösung bedeutet:

t°	W	t°	W	t°	W	t°	W
0	3,0	25	7,0	50	13,7	75	22,8
5	3,3	30	8,2	55	15,6	80	24,8
10	4,0	35	9,7	60	16,7	85	26,7
15	4,9	40	10,6	65	19,2	90	28,6
20	5,8	45	13,1	70	22,2	95	32,8

Aufbewahrung. Beim Aufbewahren erleiden nicht ganz reine Lösungen des Kaliumpermanganates, besonders wenn sie stark verdünnt sind, allmählich unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat eine Zersetzung. Durch organische Substanzen (Staub usw.) und unter dem Einfluss des Lichtes vollzieht sich diese Zersetzung mit noch grösserer Leichtigkeit. Man bewahre die Lösung darum in braunen Flaschen mit Glasstopfen vor Licht geschützt auf!

Prüfung[1]).

Sulfat und Chlorid. 0,5 g Kaliumpermanganat sollen mit einer Mischung von 2 ccm Alkohol (85%) und 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und darauf filtriert ein farbloses Filtrat geben, welches nach Zusatz von 2 ccm Salpetersäure (1,153) weder durch Bariumnitrat- noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisierend getrübt werden darf.

Nitrat. Wird in eine auf 50—60° erhitzte Lösung von 0,5 g Kaliumpermanganat in 5 ccm Wasser allmählich 1 g kristallisierte Oxalsäure eingetragen und darauf filtriert, so soll eine Mischung aus 2 ccm des klaren, farblosen Filtrates und 2 ccm Schwefelsäure beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine dunkelgefärbte Zone nicht bilden.

Chlorat. Man erhitzt 2 g Kaliumpermanganat im Platintiegel und trägt nach und nach kleine Stückchen von Paraffin ein, bis kein Verglimmen mehr stattfindet. Der erkaltete Glührückstand wird mit 20 ccm Wasser ausgelaugt, filtriert und das farblose Filtrat mit 5 ccm Salpetersäure (1,153) versetzt. Auf Zusatz von Silbernitratlösung darf die Flüssigkeit höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Kaliumaluminat, AlO_2K.

Nach Allen und Rogers[2]) verfährt man zur Darstellung von Kaliumaluminat folgendermassen: Man löst 2,25 g Aluminium in der Lösung von 7 g Kaliumhydroxyd in 70 ccm Wasser, filtriert die Flüssigkeit und lässt sie im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure verdunsten. Wenn die Flüssigkeit ganz sirupös geworden ist, bilden sich harte, warzige Kristallaggregate. Sie werden mechanisch von der Lösung getrennt, gewaschen, dann wiederholt in einem Mörser mit Alkohol, der über Kalk destilliert ist, zerrieben und schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Schneeweisses Kristallpulver, das in Alkohol unlöslich ist, in Wasser nur unter teilweiser Zersetzung (Abscheidung von amorphem Aluminiumhydroxyd) sich löst. Es ist hygroskopisch und gegen die Kohlensäure der Luft empfindlich.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.
[2]) Am. Chem. J. **24** (1900) 304.

Kaliumferrat, K_2FeO_4.

Eisensaures Kalium.

I. Auf trockenem Wege.

Man bringt nach Möser[1]) eine vorher getrocknete innige Mischung von 1 Teil feiner Eisenfeile mit 1,8 bis 2 Teilen Salpeter auf eine Eisenplatte in 1 bis 2 cm hoher Schicht und entzündet das Gemenge mit Hilfe einer Mischung von ungefähr gleichen Teilen Eisenfeile und Salpeter, von welcher man eine kleine Menge an das Ende der Schicht anfügt und anzündet. Die Glüherscheinung setzt sich unter Bildung dicker, weisser Nebel von verflüchtigtem Kali (Abzug!) von einem Ende zum anderen fort und es hinterbleibt eine schwarze, geschmolzene, hygroskopische Masse, welche reichlich eisensaures Kalium enthält.

Infolge ihres Gehaltes an Kaliumnitrit, das hierbei stets neben Kaliumferrat gebildet wird, zersetzt sich die konzentrierte wässerige Lösung der Schmelze schon in wenigen Minuten; zur Herstellung einer etwas haltbareren Lösung ist deshalb eiskaltes Wasser erforderlich. Die Lösung ist um so beständiger, je tiefer die Temperatur und je stärker die Verdünnung ist.

II. Auf nassem Wege.

Zur Darstellung von möglichst reinem Kaliumferrat gibt Möser[2]) folgende Vorschrift: 80—90 g frisch dargestelltes, zwischen Filtrierpapier abgetrocknetes, manganfreies Eisenhydroxyd werden in einer Porzellanschale mit 100 g Wasser und 50 g Kaliumhydroxyd (alkoh. gereinigt) angerührt; in die kalte Mischung trägt man allmählich 50 g Brom ein und fügt nach und nach festes Aetzkali bis zur Sättigung hinzu, wobei man immer dafür Sorge trägt, dass die Flüssigkeit sich nicht stark erwärmt. Schliesslich gibt man noch einen Ueberschuss von 20 g Kaliumhydroxyd hinzu, erwärmt dann vorsichtig unter Umrühren auf 60° eine halbe Stunde lang und lässt erkalten. Erwärmen auf mindestens 50° ist zur Umsetzung erforderlich, Erwärmen über 60° ist dagegen zu vermeiden, da sonst wieder Zersetzung des gebildeten Ferrates eintritt. Das Eisenhydroxyd geht bei Gegenwart von überschüssigem Aetzkali durch den Sauerstoff des gebildeten Kaliumhypobromites in Kaliumferrat über, welches, in gesättigter Kalilauge unlöslich, sich als schwarzrotes Pulver, mit Kaliumbromid und -bromat verunreinigt, ausscheidet. Die Umsetzung des Eisenhydroxyds in Kaliumferrat geht hierbei fast quantitativ vor sich, was man daran erkennt,

[1]) J. prakt. Chem. (2) **56** (1897) 427.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **56** (1897) 431.

dass eine Probe der schwarzen Masse in Wasser sich völlig klar löst und innerhalb 5 Minuten keine Eisenhydroxydabscheidung erkennen lässt.

Nach dem Erkalten schöpft man das infolge anhängender Sauerstoffbläschen hauptsächlich an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Kaliumferrat auf poröse Tonplatten und lässt trocknen. Das übrige suspendierte oder auf dem Boden sitzende eisensaure Kalium ist mit grösseren Mengen Kaliumbromid und -bromat verunreinigt, daher zur Weiterverarbeitung nicht geeignet. Das getrocknete Präparat lässt sich vom beigemengten Kaliumhydroxyd durch Dekantieren mit 96proz. Alkohol leicht befreien und ist dann nicht mehr zerfliesslich. Es kann in diesem Zustande für die meisten Zwecke dienen und ist in gut schliessenden Gefässen unbegrenzt haltbar. Infolge seines Gehaltes an Bromkalium zersetzt es sich beim Auflösen nur langsam, während das unten beschriebene gereinigte Produkt besonders in konzentrierter Lösung rasch Zersetzung erleidet.

Durch weiteres Auswaschen mit Alkohol lässt sich das Präparat vom Bromkalium nicht befreien. Die Trennung gelingt aber, wenn man das mittels Aether ausgewaschene und getrocknete Kaliumferrat wieder in Wasser löst und es aus der Lösung (50 g in 100—200 ccm Wasser) durch Eingiessen derselben in etwa 3 Liter 85proz. Alkohol fällt, wobei das Bromkalium vollständig gelöst bleibt. Das so gereinigte Kaliumferrat enthält noch etwas Bromat, von dem es aber auch durch Wiederholung dieser Reinigungsmethode nicht getrennt werden kann.

Eigenschaften: Das auf nassem Weg dargestellte, gereinigte Salz stellt ein fast schwarzes, nicht kristallinisches Pulver dar. Es löst sich leicht in Wasser mit tief violettroter Farbe. Die wässerige Lösung ist aber ziemlich unbeständig; durch Zusatz von Bromkalium (Kaliumionen) wird sie wesentlich beständiger.

Kaliumferrozyanid, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$.

Ferrozyankalium, Gelbes Blutlaugensalz, Kalium ferrocyanatum.

Ferrozyankalium ist ein Produkt der Grosstechnik.

Eigenschaften: Grosse zitronengelbe bis orangefarbene, luftbeständige Oktaeder vom spez. Gew. 1,86. Beim Erhitzen auf 100° entweicht das Kristallwasser vollständig, wobei das Salz zu einem weissen Pulver zerfällt. Bei stärkerem Erhitzen wird das Salz unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Zyankalium und Eisenkarbid zersetzt. Ferrozyankalium löst sich in 4 Teilen Wasser von 15° und in 2 Teilen siedenden Wassers zu einer gelben, neutralen Flüssigkeit. In Alkohol ist es unlöslich. Bei längerem Aufbewahren, besonders bei Einwirkung des Sonnenlichtes, erleidet die wässerige Lösung allmählich Zersetzung.

Prüfung[1]).

Kaliumkarbonat. Beim Uebergiessen von 1 g Ferrozyankalium mit verdünnter Schwefelsäure soll keine Gasentwicklung stattfinden.

Sulfat. Wird die Lösung von 1 g Ferrozyankalium in 20 ccm Wasser mit 1 ccm Salzsäure (1,124) und Bariumchloridlösung versetzt, so soll nicht sofort Trübung eintreten.

Chlorid. Ein Gemisch von 1 g gepulvertem Ferrozyankalium und 1 g Kaliumnitrat (der Salpeter ist auf Chlorid und Perchlorat zu prüfen) wird durch Eintragen von kleinen Mengen in einem zum Glühen erhitzten Porzellantiegel verpufft. Der Rückstand wird mit 20 ccm Wasser behandelt und der wässerige Auszug filtriert. Versetzt man das Filtrat mit 3 ccm Salpetersäure (1,153) und Silbernitratlösung, so darf die Flüssigkeit höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Kaliumferrizyanid, $K_3Fe(CN)_6$.

Ferrizyankalium, Rotes Blutlaugensalz, Kalium ferricyanatum.

Ferrizyankalium wird in guter Qualität von der Technik billig geliefert. In kleinen Mengen lässt es sich im Laboratorium nach folgender Vorschrift von Walker[2]) aus Ferrozyankalium leicht erhalten.

Man löst 26 g Ferrozyankalium in etwa 200 ccm kaltem Wasser und fügt 8 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Dazu giesst man langsam eine kalte Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in etwa 300 ccm Wasser. Die Oxydation ist vollständig, wenn ein Tropfen der Lösung mit Ferrichloridlösung nur eine braunrote Färbung, aber keinen Niederschlag gibt.

Man neutralisiert den Säureüberschuss mit Kalzium- oder Bariumkarbonat, filtriert und dampft auf dem Wasserbade ein. Die erste Kristallfraktion ist rein; der Rest wird von den Chloriden durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

Eigenschaften: Dunkelrote, rhombische Prismen, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern. Leicht löslich in Wasser mit gelblichgrüner Farbe. 1 Teil löst sich

bei	4,4°	10°	15,6°	37,8°	100°	104,4°	
in	3,03	2,73	2,54	1,70	1,29	1,21	Teilen Wasser.

Wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.
[2]) Am. Chem. J. 17 (1895) 68.

Prüfung[1]).

Eisenoxydulsalz. Werden die oberflächlichen Schichten eines Kristalles zunächst mit Wasser weggewaschen, und bereitet man alsdann von dem abgewaschenen Kristall eine ca. 3proz. wässerige Lösung, so darf sich dieselbe nach Zusatz von einigen Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung nicht blau färben.

Sulfat. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure (1,124) und Bariumchloridlösung nach 12stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

Chlorid. Ein Gemisch von 0,5 g gepulvertem Kaliumferrizyanid und 1 g Kaliumnitrat[2]) wird durch Eintragen von kleinen Mengen in einem zum Glühen erhitzten Porzellantiegel verpufft. Die so erhaltene Masse wird noch einige Minuten auf freier Flamme geschmolzen und die Schmelze nach dem Erkalten mit 20 ccm Wasser behandelt. Man filtriert vom unlöslichen Rückstand ab, gibt zum Filtrat 0,5 g Kaliumnitrat und dampft es zur Trockene ein. Die trockene Masse wird in einem Porzellantiegel so lange geschmolzen, bis sie ruhig fliesst, nach dem Erkalten in 20 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 3 ccm Salpetersäure (1,153) mit Silbernitratlösung versetzt. Die Flüssigkeit darf sich höchstens schwach opalisierend trüben.

Kaliumkobaltizyanid, $K_3Co(CN)_6$.

Kobaltizyanwasserstoffsaures Kalium.

Kaliumkobaltizyanid wird nach H. und W. Biltz[3]) in folgender Weise erhalten: Man bereitet eine Kobaltoazetatlösung aus 30 g Kobaltkarbonat und einem warmen Gemisch von 32 g Eisessig und 40 ccm Wasser, dampft die dunkle Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene und nimmt den Rückstand mit 200 ccm Wasser auf. Die filtrierte Lösung mischt man mit einer Lösung von 120 g Kaliumzyanid (98proz.) in 400 ccm Wasser und oxydiert das gebildete Kaliumkobaltozyanid durch viertelstündiges Durchsaugen eines starken Luftstromes; die Flüssigkeit befindet sich dabei in einem verschlossenen Kolben, durch dessen Kork ein Glasrohr bis auf den Boden, ein zweites eben durch den Kork reicht; an diesem letzteren wird mit der Saugpumpe gesaugt. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wird zur Kristallisation eingedampft; die ausgeschiedenen Kristalle werden je mit etwa 66 volum-

---

1) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

2) Der Salpeter ist auf Chlorid und Perchlorat zu prüfen. Siehe unter Kalium nitricum purissimum.

3) Uebungsbeispiele.

proz. Alkohol gewaschen. Man arbeitet die Mutterlauge solange auf Kristallfraktionen auf, als eine Probe der zuletzt ausgeschiedenen Kristalle beim Erhitzen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure noch eine tiefblaue Lösung gibt. In der Restlauge bleibt das leicht lösliche Kaliumazetat zurück. Die vereinigten Kristallfraktionen werden aus wenig schwach essigsaurem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 60 g.

Eigenschaften: Durchsichtige, blassgelbe Kristalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt beim Erhitzen unter Hinterlassung von Zyankalium und Kohlenstoffkobalt.

Kaliummetaplumbat, $K_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O$.

Bleisaures Kalium, Kaliumplumbat.

Die Darstellung von Kaliummetaplumbat gelingt nach Bellucci und Parravano[1]) unschwer nach folgender Vorschrift: Man erhitzt in einer Silberschale 100 g Kaliumhydroxyd unter Zusatz von 20—30 ccm Wasser. Während die Auflösung des Kaliumhydroxydes erfolgt, fügt man zu der ununterbrochen geschüttelten Masse kleine Portionen einer wässerigen Paste von Bleidioxyd. Die Erhitzung geschieht mit einem einfachen Bunsenbrenner; man gibt acht, dass die Temperatur nicht sehr hoch steigt. Mit dem allmählichen Zusatz von Bleidioxyd sättigt sich die Schmelze an Kaliumplumbat, das sich am Boden der Schale als mikrokristallinisches, etwas schmutzig weisses Pulver niederschlägt. Sobald sich weiteres Bleidioxyd nicht mehr lösen will, unterbricht man den Zusatz. Dann nimmt man die Schmelze mit ein wenig Wasser auf und filtriert. Das Filtrat kristallisiert im Vakuum über Schwefelsäure, nachdem man es mit kleinen Kaliumstannat- oder Kaliumplatinatkristallen geimpft hat. Man erhält so binnen kurzem eine gute Ausbeute von wohlkristallisiertem Plumbat. (Wenn bei der Darstellung die Temperatur zu hoch war, entsteht ein amorphes orangegelbes Pulver von einer Doppelverbindung, die aus Kaliumplumbat und Bleiplumbat besteht.) Man saugt die Kristalle ab, wäscht schnell mit absolutem Alkohol und presst zwischen Filtrierpapier ab. Beim Aufbewahren ist das Salz vor Zutritt der Kohlensäure zu schützen.

Eigenschaften: Kleine, farblose, glänzende Kristalle. Das Salz wird von Wasser augenblicklich hydrolysiert, wobei sich zuerst Plumbihydroxyd abscheidet, das aber nachher kolloid wieder in Lösung geht.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **50** (1906) 108.

Kaliumstannat, $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$.

Die Darstellung von Kaliumstannat gestaltet sich nach Marignac[1]) folgendermassen: Man schmilzt 80 Teile Kaliumhydroxyd in einem Silbertiegel und setzt 30 Teile Zinndioxyd (aus Zinn und Salpetersäure dargestellt) portionsweise zu. Das Zinndioxyd löst sich leicht auf. Ist Lösung eingetreten, so erhitzt man die anfangs ziemlich dünnflüssige Masse weiter, bis eine Art Aufkochen eintritt, hört dann sofort mit dem Erhitzen auf, lässt erkalten und löst die erstarrte Masse in Wasser. Es tritt fast vollständige Lösung ein, wenn nicht zu lang und zu hoch erhitzt wurde. Die filtrierte Flüssigkeit wird im Vakuum über Schwefelsäure zur Kristallisation eingedunstet.

Eigenschaften: Farblose oder milchweisse, glänzende monokline Säulen oder Rhomboeder. Leicht löslich auch in kaltem Wasser, schwer lölich in Kalilauge. Fast alle löslichen Salze, ebenso Kohlensäure, scheiden aus der Lösung Zinnsäurehydrat aus.

Saures Kaliumpyroantimonat, $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$.

1. Nach Brunner[2]) wird ein inniges Gemenge aus gleichen Teilen von feinst gepulvertem Kaliumantimonyltartrat und Kaliumnitrat in kleinen Anteilen in einen glühenden Tiegel eingetragen. Nachdem die Masse verbrannt ist, glüht man noch etwa $^1/_4$ Stunde. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit warmem Wasser ausgezogen, wobei es sich leicht aus dem Tiegel entfernen lässt und ein schweres weisses Pulver abscheidet, das man mit destilliertem Wasser auswäscht. Zum analytischen Gebrauche erhitzt man 1 Teil des Salzes mit 200 Teilen Wasser kurze Zeit zum Sieden und lässt das Filtrat erkalten.

2. Nach F. P. Treadwell[3]) versetzt man das käufliche Kaliumantimonat, das oft stark mit Antimonit verunreinigt ist, mit konzentrierter Salpetersäure und kocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, giesst die Säure ab, wäscht die ungelöste, schwere pulverige Antimonsäure durch Dekantation mit Wasser und kocht mit doppelt normaler Kalilauge mehrere Minuten. So erhält man das saure, körnige Kaliumsalz ganz rein. Man kühlt ab, schüttelt und filtriert. Das erhaltene Filtrat reagiert sofort mit Natriumsalzlösung.

---

[1]) Ann. Min. (5) **15** (1859) 277; J.-B. **1859**, 199.

[2]) R. Fresenius, Anl. z. qualit. Analyse, 11. Aufl. 1862; s. a. Gutbier, Lehrb. der Analyt. Chem. 1920.

[3]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrb. der analyt. Chem. 1918.

Kaliumgoldchlorid, $AuCl_3 \cdot KCl$.

Kaliumaurichlorid.

Man versetzt eine Lösung von Gold in Königswasser mit einer Lösung von Kaliumchlorid, dampft ein und lässt über gebranntem Kalk und Schwefelsäure auskristallisieren.[1]) Aus schwach sauren Lösungen kristallisiert das wasserhaltige Salz $AuCl_3 \cdot KCl \cdot 2H_2O$.

Eigenschaften: Gelbe, luftbeständige Kristallnadeln.

Kaliumplatinchlorür, K_2PtCl_4.

Kaliumplatinochlorid.

Die Darstellung des für photographische Zwecke häufig angewandten Kaliumplatinchlorürs geschieht in einfacher Weise nach der Methode von Vèzes[2]): Man suspendiert Kaliumplatinchlorid in einer zum Lösen der Verbindung (auch in der Wärme) nicht hinreichenden Menge Wasser (1 Liter Wasser für 100 g des Chloroplatinates). Dazu fügt man 1 Mol. neutrales Kaliumoxalat (37 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ auf 100 g Chloroplatinat) und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden. Das Oxalat löst sich und es tritt unter Kohlensäureentwicklung eine Reduktion ein nach der Gleichung

$$K_2PtCl_6 + K_2C_2O_4 = K_2PtCl_4 + 2KCl + 2CO_2.$$

Die Farbe der Lösung geht dabei von Gelb in Rot über. Das Kaliumplatinchlorid löst sich allmählich und wird zu Kaliumplatinchlorür reduziert. Wenn man einige Stunden gekocht hat, ist alles in Lösung und beim Abkühlen scheidet die erhaltene tiefrote Flüssigkeit ganz reines Kaliumplatinchlorür aus. Durch Zufügen von Alkohol zur Mutterlauge kann man fast den ganzen Rest des Salzes fällen.

Eigenschaften: Rubinrote Kristalle; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Kaliumosmiat, $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$.

Nach Ruff und Bornemann[3]) werden 2 g Osmium mit 5 g Kaliumhydroxyd und 3 g Kaliumnitrat im Silbertiegel bis zum ruhigen Fliessen erhitzt; die braune Schmelze wird nach dem Erkalten in 50 ccm Wasser gelöst und aus der Lösung das Osmiat durch Zusatz etwa des doppelten Volumens Alkohol gefällt. Zur Reinigung wird das so erhaltene, in trockenem Zustande nicht rein violette, sondern grauviolette Salz in einem mit aufgeschliffenem Gaszu- und -ableitungsrohr und einer an

---

[1]) Lainer, Monatsh. **11** (1890) 220.

[2]) Bull. soc. chim. (3) **19** (1898) 883.

[3]) Z. anorg. Chem. **65** (1910) 429.

letztere sich anschliessende Vorlage versehenen Kölbchen (100 ccm) mit Chromtrioxyd (etwa 5 g) und konzentrierter Schwefelsäure unter Durchleiten von Sauerstoff auf etwa 120° erhitzt. Das übergehende Osmiumtetroxyd wird in der Vorlage in reinster 10proz. Kalilauge aufgefangen, woraus das Salz nach Zugabe eines gleichen Volumens Alkohol in völlig reiner Form auskristallisiert. Nach 1 Stunde wird abfiltriert, erst mit 50proz., dann mit reinem Alkohol gewaschen und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. (Umkristallisieren aus heissem Wasser ist zu vermeiden.) Ausbeute 80% der Theorie.

Eigenschaften: Violette Oktaëder, deren schwach alkalische Lösung durch Kochen zersetzt wird.

Kaliumhexachloroosmiat, $K_2OsCl_6 \cdot 2H_2O$.

Man[1]) erhitzt in einem Jenenser Glasrohr in mehreren Porzellanschiffchen ein trockenes inniges Gemenge gleicher Teile feinst verteilten Osmiums und Chlornatriums vorsichtig im Chlorstrom bis zum Schmelzen, wobei nach höchstens $^1/_2$stündigem Erhitzen vollständige Umsetzung zu Natriumhexachloroosmiat stattfindet. Man löst den zusammengesinterten Inhalt der Schiffchen in der gerade notwendigen Menge kalter, verdünnter Salzsäure auf, filtriert von unverändertem Metall ab und sättigt das Filtrat unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff, wodurch die Hauptmenge des verunreinigenden Natriumchlorides und mit diesem auch Natriumhexachloroosmiat ausgeschieden wird. (Das Gemenge wird zur Vermeidung von Verlusten über Glaswolle filtriert und getrocknet weiterverwendet.) Bei langsamem Eindunsten scheidet sich Natriumhexachloroosmiat aus, welches auch nach öfterem Umkristallisieren etwas Natriumchlorid festhält. Durch doppelte Umsetzung mit Kaliumchlorid erhält man konzentrierte Lösungen der Natriumverbindung nach Rosenstein und Sasseroth[2]), das Kaliumhexachloroosmiat in fast quantitativer Ausbeute.

Eigenschaften: Dunkelrote Kristalle.

Kaliumuranrot.

Uranrot.

Ein schönes Uranrot (von der Zusammensetzung $5UO_3 \cdot 2K_2O \cdot H_2S_2$) erhält man nach folgender Vorschrift von Kohlschütter[3]): Man versetzt eine Lösung von 5 g kristallisiertem Uranylnitrat in einer Saugflasche mit 140 ccm einer Kalilauge, welche in 1 Liter 11 g reines

[1]) Gutbier u. Maisch, Ber. **42** (1909) 4239.
[2]) Z. anorg. Chem. **21** (1899) 134; s. a. Ratsburg, Dissertation, Danzig, S. 37—39.
[3]) Ann. **314** (1901) 318.

Aetzkali enthält. Die Flasche verschliesst man nun mit einem Stopfen, der ein Gaszuleitungsrohr trägt, und leitet einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff ein, wobei man zur Herstellung eines mässigen Druckes das Absaugrohr der Saugflasche lose verstopft. Nachdem der entstehende, gefälltem Antimonsulfid täuschend ähnliche orangegelbe Niederschlag sich einigermassen abgesetzt hat, lässt man längere Zeit stehen. Um die dabei stattfindende Schwefelabscheidung aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit aber möglichst zu verringern, saugt man mit der Pumpe so lange einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit, bis Bleipapier vom Ablaufwasser der Pumpe nicht mehr geschwärzt wird.

Die Fällung wird dann auf einem gehärteten Filter abgesaugt; da sie sich schwer mit Wasser auswaschen lässt, muss sie schon durch das Absaugen möglichst von der anhaftenden Flüssigkeit befreit werden. Man bringt dann den feuchten Kuchen in ein Becherglas, zerteilt ihn mit Wasser und erwärmt mit einer Lösung von Kaliumkarbonat auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang. Die Flüssigkeit muss hiebei gut durchgerührt werden, da die gelbe Substanz sich häufig zusammenklumpt und sich so teilweise der Einwirkung des Alkalis entzieht. Nach wenigen Augenblicken schon tritt der Uebergang in den blutroten Körper ein, der sich schön zu Boden setzt. Die überstehende, von gelöstem Schwefel gelb gefärbte, aber vollkommen uranfreie Flüssigkeit wird nun dicht über dem Bodenkörper abgehebert und durch reines Wasser ersetzt; die Substanz wird noch warm auf gehärtetem Filter abgesaugt, nochmals mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und als feuchter Kuchen auf Ton über Aetzkali gebracht. Die Masse trocknet so zu glasig spröden, muscheligen Bruchstücken von ziemlicher Härte zusammen, die manchmal schon beim Berühren mit einem scharfen Gegenstand zersplittern. Dasselbe geschieht, wenn man die grossen Stücke mit Wasser oder Sprit befeuchtet; sie zerspringen augenblicklich höchst lebhaft in eine Menge kleiner Splitter, die herumgeschleudert werden.

Eigenschaften: Schönes, lebhaft karminrotes Pulver von kristallinischem Aussehen; in grösseren Stücken schwarzrot. Wird bei fortgesetztem Waschen mit Wasser orangegelb, erhält aber bei Zusatz von Kalilauge wieder die Rotfärbung.

Rubidiumverbindungen.

Rubidiumhydroxyd, Rb(OH).

Die Darstellung erfolgt aus der Lösung des Sulfates mit der genau berechneten Menge Bariumhydroxyd und Eindampfen des klaren Filtrates vom Bariumsulfat in einer Silberschale.

Eigenschaften: Graulich weiss. Schmilzt noch unter der Rotgluthitze und verflüchtigt sich leicht und vollständig in der Flamme des Gasbrenners.

Rubidiumchlorid, RbCl.

Rubidium chloratum.

Die Darstellung von Rubidiumchlorid geschieht nach H. Erdmann[1]) in folgender Weise: 274 g Rubidiumeisenalaun werden in einer grossen Reibschale mit 100 g gebranntem Marmor und 27 g Chlorammonium zu einem gleichmässigen Pulver verrieben und in einer Nickelschale auf einem Volhardschen Gasofen solange erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dann wird die Fritte zerrieben und nochmals auf dem Gasofen möglichst stark erhitzt oder besser in einem Glühofen im Platintiegel, Eisentiegel oder auch im hessischen Tiegel kurze Zeit auf Rotglut gebracht. Das gepulverte Produkt verreibt man $^1/_4$ Stunde lang mit 1 Liter kalten Wassers, saugt auf einer Nutsche ab und wäscht mit im ganzen 400 ccm Wasser in sehr kleinen Portionen nach. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und mit Barytwasser versetzt. bis die Lösung schwefelsäurefrei ist, wozu man ungefähr $^1/_4$ Liter kaltgesättigtes Barytwasser verbraucht. Von dem Bariumsulfat trennt man durch ein Faltenfilter und leitet in die siedend heisse, klare Lösung einige Minuten lang einen kräftigen Kohlensäurestrom. Falls die Lösung dadurch ihre alkalische Reaktion verlieren und noch Kalk enthalten sollte, muss man etwas Rubidiumkarbonatlösung zugeben. Man dampft nun in einer Nickelschale auf ein kleines Volumen ein, neutralisiert die von einem kleinen Rest Kaliumkarbonat abfiltrierte Lösung mit Salzsäure und dampft zur Kristallisation ein. Auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die konzentrierte Salzlösung kann man das Rubidiumchlorid abscheiden.

Eigenschaften: Glasglänzende, leicht zerdrückbare Würfel. Luftbeständig; schmilzt bei eben beginnender Rotglut und verdampft in der Flamme vollständig. 100 Teile Wasser lösen nach Rimbach[2])

bei	0,4°	1,0°	7,0°	15,5°	57,3°	114,9°	
	43,61	43,31	45,33	46,56	53,71	59,48	Teile RbCl.

[1]) Arch. Pharm. **232** (1894) 24.

[2]) Ber. **35** (1902) 1304.

Rubidiumbromid, RbBr.

Rubidium bromatum.

Rubidiumbromid wird nach H. Erdmann[1]) auf ganz analoge Weise erhalten wie Rubidiumchlorid, wenn man bei der Verarbeitung von Rubidiumeisenalaun (s. S. 394) an Stelle von 27 g Chlorammonium 50 g Bromammonium anwendet.

Eigenschaften: Glasglänzende, luftbeständige Würfel. Bei 5° lösen 100 Teile Wasser 98, bei 16° 104,8 Teile Rubidiumbromid.

Rubidiumjodid, RbJ.

Rubidium jodatum.

Zur Darstellung von Rubidiumjodid neutralisiert man nach Reissig[2]) eine farblose Jodwasserstofflösung mit Rubidiumkarbonat und dampft zur Kristallisation ein. Ist die angewandte Karbonatlösung kalihaltig, so lässt sich das entstandene Rubidiumjodid durch mehrmaliges Umkristallisieren vom Kaliumjodid völlig befreien.

Eigenschaften: Schöne glänzende Würfel. 100 Teile Wasser lösen bei 6,9° 137,5, bei 17,4° 152 Teile Rubidiumjodid. Schmelzpunkt 641°.

Tetrachlormonojodrubidium, $RbJCl_4$.

50 g Rubidiumjodid werden nach H. Erdmann[3]) in 125 g Wasser gelöst. In diese Lösung leitet man Chlorgas in möglichst feiner Verteilung ein, wobei man sich zweckmässig eines Einleitungsrohres bedient, welches unten in eine kleine, mit vielen feinen Oeffnungen versehene Kugel endigt. Die Lösung erwärmt sich beträchtlich. Nur anfangs scheidet sich Jod aus; beim Umschütteln geht das Jod wieder vollständig in Lösung. Sobald wieder eine klare, nunmehr goldgelbe Flüssigkeit entstanden ist, unterbricht man den Chlorstrom und kühlt die Lösung durch Einstellen in Eiswasser ab, wobei sich prachtvolle, dunkelgelbe Tafeln des Tetrachlorides in reichlicher Menge ausscheiden. Um die Ausbeute zu verbessern, setzt man dann noch 50 ccm konzentrierte Salzsäure zu, saugt nach kurzem Stehen bei 0° ab und trocknet zwischen Filtrierpapier oder im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Aetzkali. Aus der Mutterlauge kristallisieren nach Zusatz von weiteren 75 ccm noch 8 g ebenfalls ganz reines Salz aus. Ausbeute 61 g.

---

[1]) Arch. Pharm. **232** (1894) 25.

[2]) Ann. **127** (1863) 34.

[3]) Arch. Pharm. **232** (1894) 30.

Eigenschaften: Schöne, dunkelgelbe, tafelförmige Kristalle, ziemlich schwer löslich in Wasser. An der Luft nur wenig zersetzlich. Hinterlässt beim Glühen reines Rubidiumchlorid.

Rubidiumsulfat, Rb_2SO_4.

Reines Rubidiumsulfat erhält man aus rohem, kalihaltigem Rubidiumeisenalaun nach H. Erdmann[1]), indem man zunächst reinen Rubidiumeisenalaun (s. dort) darstellt und denselben wieder zersetzt. Letzteres geschieht in der Weise, dass man die heisse Lösung des Rubidiumeisenalauns mit (aus gebranntem Marmor hergestellter) Kalkmilch versetzt und die Flüssigkeit von dem ausfallenden Gips und Ferrihydroxyd, sowie vom überschüssigen Kalk durch Absaugen auf einer Nutsche trennt. Die in der Lösung noch vorhandene kleine Menge Kalk fällt man mit Rubidiumkarbonat; man neutralisiert dann das Filtrat mit Schwefelsäure und dampft zur Kristallisation ein.

Eigenschaften: Schöne, harte, glasglänzende Kristalle, in Wasser viel leichter löslich als Kaliumsulfat.

Rubidiumkarbonat, Rb_2CO_3.

Die Darstellung von Rubidiumkarbonat geschieht nach Bunsen in der Weise, dass man Rubidiumsulfat mit Barytwasser versetzt, das Filtrat unter Zusatz von Ammoniumkarbonat zur Trockene eindampft und den Rückstand mit Wasser auszieht. Die Lösung setzt beim Verdunsten undeutliche Kristalle von wasserhaltigem Karbonat ab, welche bei stärkerem Erhitzen in ihrem Kristallwasser schmelzen und das wasserfreie Salz als poröse, sandige Masse hinterlassen.

Eigenschaften: Weisse Masse, die bei 837° ohne Kohlensäureverlust schmilzt. Sehr zerfliesslich; die Lösung reagiert stark alkalisch.

Rubidium-Eisenalaun, $RbFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Man gewinnt nach H. Erdmann[2]) den Rubidiumeisenalaun in prachtvollen, grossen Kristallen, wenn man eine kalt gesättigte Rubidiumsulfatlösung mit der berechneten Menge einer Ferrisulfatlösung vom spezifischen Gewicht 1,5 versetzt. Die Verbindung ist, auch wenn sie aus rohem (kalihaltigem) Rubidiumsulfat dargestellt wurde, nach einmaligem Umkristallisieren absolut kalifrei.

[1]) Arch. Pharm. **232** (1894) 16.

[2]) Arch. Pharm. **232** (1894) 18.

Eigenschaften: Grosse amethystfarbige Oktaeder, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem viel weniger löslich sind. Die kalte Lösung ist hellgelb, die heisse gelbrot. Schmelzpunkt: Bei raschem Erhitzen etwa 60°; bei langsamem Erhitzen sintert der Alaun zwischen 50 und 60° allmählich unter Zersetzung zusammen, ohne dann selbst bei höheren Temperaturen zu schmelzen.

Ammoniumverbindungen.

Ammoniumamalgam.

Man übergiesst frisch bereitetes, 2proz. Natriumamalgam in einem Glasgefäss mit konzentrierter Chlorammoniumlösung. Das Amalgam schwillt alsbald stark auf und aus der schwammigen Masse treten fortwährend Gasblasen aus, die aus Wasserstoff und Ammoniak bestehen.

Eigenschaften: Teigige, metallisch glänzende Masse, die sich rasch in Quecksilber, Wasserstoff und Ammoniak zersetzt.

Ammoniumperoxyde.

I. NH_4O_2H.

Man setzt nach Melikoff und Pissarjewski[1]) zu käuflichem Wasserstoffsuperoxyd einige Tropfen Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zu und zieht das Wasserstoffsuperoxyd mit über Natrium destilliertem Aether aus. (Unterlässt man diese Vorsichtsmassregel, so bildet sich neben dem Ammoniumhyperoxyd noch Azetamid.) Letzterer wird in einem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Exsikkator über Schwefelsäure an einem dunkeln kühlen Ort stehen gelassen. Nachdem das Wasserstoffsuperoxyd Sirupkonsistenz angenommen, löst man es in trockenem Aether; bei vorhandener Trübung filtriert man durch Glaswolle und lässt sie wieder 2—3 Tage über Schwefelsäure stehen.

Dieses konzentrierte Wasserstoffsuperoxyd löst man in einer kleinen Menge trockenen Aethers und lässt darauf auf —18—20° abgekühlte, gesättigte, ammoniakalisch-ätherische Lösung einwirken, wobei zugleich ein Ueberschuss von Ammoniak zugesetzt wird. Aus der Mischung fällt bei dieser Temperatur eine schwere Flüssigkeit aus, welche in eine Mischung von Chlorkalzium und Schnee gesetzt, sich auf etwa —40° abkühlt. Nach einiger Zeit gefriert die Flüssigkeit zu einer harten kristallinischen Masse. Die Kristalle werden nach Entfernung des Aethers einmal mit trockenem Aether gewaschen, auf Ton in ein durch die genannte

---

[1]) Z. anorg. Chem. 18 (1898) 89.

Kältemischung abgekühltes Gefäss gebracht und mit einem Platinspatel so lange abgepresst, bis die trockene, lockere Masse nicht mehr nach Aether riecht.

Eigenschaften: Reguläre Kristalle von der Zusammensetzung NH_4O_2H, die bei gewöhnlicher Temperatur zerfliessen und in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd dissoziieren, zuletzt unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. Reagiert stark alkalisch und zieht an der Luft lebhaft Kohlensäure an. Löslich in Alkohol bei tiefer Temperatur. Erzeugt wie Wasserstoffsuperoxyd auf der Haut weisse Flecken.

II. $(NH_4)_2O_2$.

Leitet man nach D'Ans und Wedig[1]) in eine absolut ätherische Lösung von reinem etwa 98proz. Wasserstoffperoxyd, die auf etwa -10^0 gekühlt ist, trockenes Ammoniak, so scheiden sich nach kurzem Einleiten schöne klare Kristalle ab, die sich besonders am Einleitungsrohr und an den Glaswandungen festsetzen. Diese Kristalle haben nach dem Waschen mit Aether und Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung NH_4O_2H und den Schmelzpunkt $+14^0$. Man leitet nun so lange Ammoniak ein, bis noch einige Kristalle NH_4O_2H ungelöst sind; erfolgt das Einleiten von Ammoniak in sehr kräftigem Strome in die ätherische Wasserstoffperoxydlösung, so bildet sich sofort, ohne dass Kristalle von NH_4O_2H entstehen, am Boden des Gefässes eine schwere, ölige Schicht; die ätherische Schicht enthält viel Ammoniak und nur noch Spuren von Wasserstoffperoxyd. Die nach längerem Einleiten von Ammoniak gebildete ölige Schicht gefriert schwer bei etwa -40^0. Der Kristallbrei wird in einem besonders hiezu konstruierten, geschlossenen, mit Aether-Kohlensäure-Schnee gekühltem Apparat mehrmals mit kaltem Aether gewaschen.

Eigenschaften: Das Ammoniumperoxyd von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2$ zersetzt sich schon bei -10^0 unter Gasentwicklung und schmilzt bei etwa -2^0. Es löst sich unzersetzt ein wenig in Aether.

Ammoniumnitrit, NH_4NO_2.

Salpetrigsaures Ammonium, Ammonium nitrosum,

Festes Ammoniumnitrit bildet sich beim Zusammentreffen von Ammoniak, Stickoxyd und Sauerstoffgas. Nach Heumann-Kühling[2]) verfährt man zur Darstellung des Salzes folgendermassen: Ein grosser, mehrere Liter fassender Kolben (s. Fig. 71) ruht auf einem Glastrichter

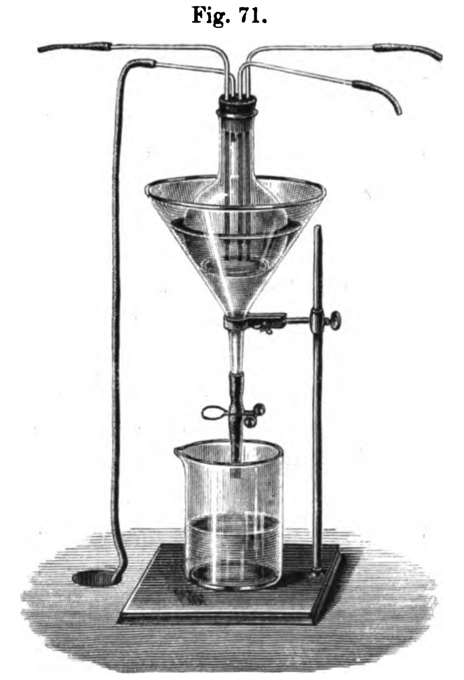
[1]) Ber. **46** (1913) 3075.

[2]) Anleit. z. Experimentieren, 3. Aufl. (1904), S. 294; s. a. Z. anorg. Chem. **7** (1894) 34; J. Chem. Soc. **99** (1911) 116.



und kann durch auffliessendes Wasser kalt gehalten werden. Der Kolben ist mit einem Kork geschlossen, durch welchen vier weite Glasröhren gesteckt sind. Die eine dieser Röhren steht mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung, die zweite führt zu einem Kolben, in welchem durch gelindes Erwärmen von konzentriertem, wässerigem Ammoniak Ammoniakgas entwickelt wird; die dritte Röhre gestattet dem Stickoxydgas den Eintritt, welches aus Kupferspänen und Salpetersäure in einem Kolben dargestellt wird. (Bequemer ist es, wenn man alle drei Gase aus konstanten Entwicklungsapparaten bzw. aus Bomben zuführen kann.) Die erwähnten drei Zuleitungsröhren reichen bis in den unteren Teil des grossen Kolbens; die vierte Röhre endigt dagegen dicht unter dem Korke und hat den Zweck, die überschüssigen Gase durch einen Kautschukschlauch dem Abzuge zuzuleiten.

Fig. 71.



Aus Heumann-Kühling.

Zur Ausführung des Versuches leitet man Stickoxydgas, Ammoniak und Sauerstoffgas in nicht zu raschen Strömen in den Ballon, wobei sofort rotgelbe und dann dichte, weisse Dämpfe entstehen, welche sich bei gehöriger Abkühlung des Ballons durch auffliessendes Wasser als festes, kristallinisches, salpetersaures Ammonium an die Glaswand anlegen.

Eigenschaften: Kleine, sehr wasserlösliche Prismen. Das Salz zersetzt sich in festem Zustande bei Wintertemperatur sehr langsam, im Sommer bedeutend rascher in Wasser und Stickstoff, weshalb es nicht im zugeschmolzenen Rohre aufbewahrt werden kann. Die konzentrierte wässerige Lösung zersetzt sich weit schneller als das trockene Salz. Auch die verdünnte wässerige Lösung zersetzt sich schon bei 50° unter Stickstoffentwicklung, wobei sie neutral bleibt. Die sehr verdünnte Lösung lässt sich auf dem Wasserbade ohne Zersetzung einengen. Das feste Salz bleibt beim Erhitzen im Wasserbade anscheinend einige Augenblicke unverändert, detoniert aber plötzlich mit Heftigkeit; auch durch Schlag mit dem Hammer wird eine Detonation hervorgerufen.

Ammoniumnitrat, NH_4NO_3.

Salpetersaures Ammonium, Ammonium nitricum, Nitrum flammans.

Man neutralisiert Salpetersäure mit wässerigem Ammoniak und dampft zur Kristallisation ein.

Das gewöhnliche technische Ammoniumnitrat enthält in der Regel etwas Natriumsulfat. Zur Reinigung löst man das Salz in Wasser, setzt die notwendige Menge Baryt zu, filtriert, engt die Lösung ein und lässt sie langsam kristallisieren.

Eigenschaften: Durchsichtige, rhombische Kristalle, die zwischen 150 und 160° schmelzen. Löst sich bei 18° in 0,5 Teilen Wasser. Trocken erhitzt beginnt es bei etwa 180° unter Entwicklung von Stickoxydul sich zu zersetzen. Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung wird durch Hinzufügen fein verteilter, chemisch unwirksamer Pulver (Infusorienerde, Sand, Bariumsulfat) gesteigert.

Prüfung[1].

Die Prüfung wird vorgenommen wie bei Ammonium chloratum beschrieben wird (s. Seite 399); ferner ist noch zu prüfen auf Chlorid und Nitrit.

Chlorid. Wird die Lösung von 1 g Ammoniumnitrat in 10 ccm Wasser mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat geprüft, so darf die Flüssigkeit nicht verändert werden.

Nitrit. Die Lösung von 1 g Ammoniumnitrat in 20 ccm Wasser wird mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm einer frisch bereiteten farblosen Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin[2]) (0,5 : 100) versetzt; es darf keine gelbe oder gelbbraune Färbung eintreten.

Ammoniumfluorid, NH_4F.

Fluorammonium, Ammonium fluoratum.

Man erhält es durch Sublimation, wenn man 1 Teil feinzerriebenes Chlorammonium mit $2^1/_4$ Teilen ebenfalls feinst zerriebenem Fluornatrium mischt und in einem Platingefässe erhitzt. Man kann sich hierzu eines Platintiegels mit aufgelegtem, einwärts gebogenem Deckel bedienen, der mit Wasser gefüllt wird, das immer in dem Maße, als es während der Operation verdunstet, ergänzt wird. Beim gelinden Erhitzen des Bodens vom Tiegel sublimiert es an den Deckel, der nie über 100° warm

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) Sollte die Lösung von vornherein gefärbt sein, so ist sie vor Benützung durch Erwärmen mit ausgeglühter Tierkohle zu entfärben.

werden kann[1]). Zur Reinigung wird die wässerige Lösung in einer Platinschale mit Ammoniak im kleinen Ueberschuss versetzt und durch ein mit HF ausgezogenes, durch einen Platinring gehaltenes Papierfilter filtriert[2]).

Eigenschaften: Kleine prismatische luftbeständige Kristalle, die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösen. Wird die wässerige Lösung bei etwa 36—40° verdampft, so resultiert Fluorammonium-Fluorwasserstoff $NH_4F \cdot HF$ als körnig-kristallinische, in feuchter Luft zerfliessliche Masse.

Prüfung des Fluorammoniums.

Verunreinigungen. 10 g Ammoniumfluorid sollen nach dem Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Chlorid. Werden 5 g Ammoniumfluorid in 25 ccm Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung versetzt, so darf die Flüssigkeit nicht verändert werden.

Sulfat und kieselfluorwasserstoffsaures Salz. Man löst 5 g Ammoniumfluorid in einer Platinschale in 25 ccm Wasser, fügt 25 ccm Salzsäure (1,124) zu und prüft mit Bariumchloridlösung; es darf keine Trübung eintreten.

Schwermetalle. 5 g Ammoniumfluorid werden in 25 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure und 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt; es soll keine Veränderung eintreten. Sodann fügt man Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion zu und prüft mit einigen Tropfen Schwefelammonium; es darf höchstens eine schwach grünliche Färbung, aber kein Niederschlag erfolgen.

Ammoniumchlorid, NH_4Cl.

Chlorammonium, Salmiak, Ammonium chloratum.

Salmiak ist ein billiges, grosstechnisch dargestelltes Produkt. Er kommt als kristallisierter oder sublimierter Salmiak in den Handel.

Die Reinigung von Salmiak kann im Laboratorium ausgeführt werden durch Umkristallisieren aus heissem Wasser, dem man bei Gehalt an Eisen etwas Ammoniak, an färbenden Verunreinigungen Tierkohle zusetzt.

Eigenschaften: Weisses, luftbeständiges, scharf salzig schmeckendes neutrales Salz. Verflüchtigt sich, wenn es nicht absolut trocken ist, unter Zerfall in Ammoniak und Chlorwasserstoff, andernfalls ohne Dissoziation. 100 Teile Wasser lösen

[1]) Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3 282.

[2]) Am. Chem. 7 (5) 389.

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
	28,40	32,84	37,28	41,72	46,16	50,60	55,04	59,48	53,92

90°	100°	110°	
68,36	72,80	77,24	Teile Chlorammonium.

Spezifisches Gewicht der Ammoniumchloridlösungen verschiedener Konzentrationen bei 15°:

% NH_4Cl	Spez. Gew.	% NH_4Cl	Spez. Gew.	% NH_4Cl	Spez. Gew.	% NH_4Cl	Spez. Gew.
1	1,00316	8	1,02481	15	1,04524	22	1,06479
2	1,00632	9	1,02781	16	1,04805	23	1,06754
3	1,00948	10	1,03081	17	1,05086	24	1,07029
4	1,01264	11	1,03370	18	1,05367	25	1,07304
5	1,01580	12	1,03658	19	1,05648	26	1,07575
6	1,01880	13	1,03947	20	1,05929	26,297	1,07658
7	1,02180	14	1,04325	21	1,06204		

In Alkohol ist Chlorammonium sehr wenig löslich.

Prüfung[1]).

Feuerbeständiger Rückstand. Das Salz muss sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen.

Teerartige Bestandteile. 1 g Salmiak, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockene verdampft, muss einen weissen, bei höherer Wärme flüchtigen Rückstand geben.

Eisen, Kupfer, Blei, Barium, Schwefelsäure. Die Prüfungen auf diese Substanzen werden wie beim Ammoniumbromid ausgeführt.

Rhodanammonium. Eine Lösung des Salmiaks darf auf Zusatz von etwas Salzsäure und Ferrichloridlösung keine Rotfärbung geben.

Ammoniumbromid, NH_4Br.

Bromammonium, Ammonium bromatum.

Zur Darstellung von Ammoniumbromid gibt der Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg., S. 214, folgende Vorschrift:

Man benutzt den in Fig. 72 abgebildeten Apparat, bringt in den Kolben a wässeriges Ammoniak (am besten 20proz., spez. Gew. 0.923), in den Scheidetrichter b Brom und in die Waschflasche d etwas Wasser, um die mitgerissenen Dämpfe von Bromammonium und von Ammoniak

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) II, 220.

aufzufangen und zu verdichten. Nimmt man 350 Gewichtsteile Brom, so kommen in den Kolben 520—530 Gewichtsteile 20proz. Ammoniak.

Der Kolben a wird in kaltes Wasser gestellt, weil die Reaktion, namentlich anfangs, heftig ist und unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Unter vorsichtigem Oeffnen des Hahnes b lässt man tropfenweise das Brom in das Ammoniak fliessen. Jeder einfallende Tropfen bewirkt ein zischendes Geräusch, während der obere Teil des Kolbens sich mit weissen Dämpfen von Bromammonium erfüllt, die neben Ammoniakgas von dem entweichenden Stickstoff mit fortgerissen werden. Je nach dem Gasstrom in d reguliert man den Zufluss des Broms. Ueberschuss von Brom muss unbedingt vermieden werden, da er Veranlassung geben würde zur Bildung des höchst gefährlichen, explosiven Bromstickstoffes.

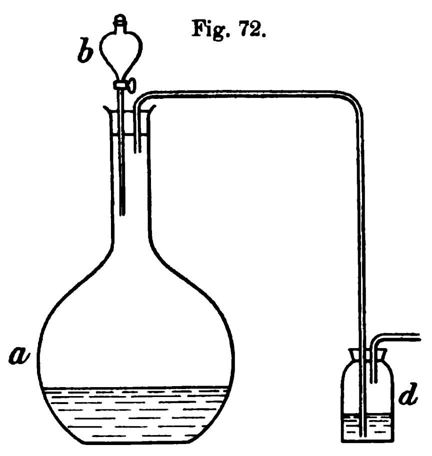


Fig. 72.

Aus Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910), II, 110.

Ist sämtliches Brom zu dem Inhalt des Kolbens geflossen und derselbe erkaltet, dann wird der Inhalt der Vorlage d noch in den Kolben gegossen und das Ganze 2—3 Tage lang stehen gelassen. Sollten sich während oder nach der Operation Kristalle ausgeschieden haben, so müssen diese durch Wasserzusatz gelöst werden. Ebenso muss darauf geachtet werden, dass die Flüssigkeit farblos ist und überschüssiges Ammoniak enthält; andernfalls wird so lange Ammoniak zugegeben, bis die Salzlösung stark alkalisch reagiert bzw. schwach nach Ammoniak riecht.

Gegen Ende der Operation bildet sich eine farblose Doppelverbindung von Brom mit Bromammonium, $NH_4Br + xBr$, die zwar in trockenem Zustande wenig beständig ist, dagegen in Lösung sich längere Zeit hält. Solange diese Verbindung sich noch in der Lösung befindet, färbt sich eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelb. Wenn nach 2—3tägigem Stehen der Lösung eine Probe nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Gelbfärbung nicht mehr zeigt, ist die Reaktion zu Ende. Die Flüssigkeit wird nun filtriert und auf dem Wasserbade (nicht durch Kochen auf freier Flamme) zur Trockene verdampft. Der erhaltene Abdampfrückstand wird etwas zerrieben.

Eigenschaften: Farblose Säulen von scharf salzigem Geschmack. In reinem Zustande licht- und luftbeständig. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. 1 Teil des Salzes löst sich

bei	10°	16°	30°	50°	100°	
in	1,51	1,39	1,23	1,06	0,78	Teilen Wasser.

Spezifisches Gewicht der Lösungen verschiedenen Gehaltes bei 15°:

% NH_4Br.	5	10	15	20	30	41,09
spez. Gew.	1,0326	1,0652	1,0960	1,1285	1,1921	1,2920

Prüfung[1]).

Eisen. Ferrozyankalium darf keine Blaufärbung geben.

Schwermetalle (Kupfer, Blei). Schwefelwasserstoff darf keinen Niederschlag erzeugen.

Barium. Schwefelsäure darf keine Trübung geben.

Ammoniumbromat. Man gibt zur Lösung von 0,5 g des Salzes 10—20 Tropfen Jodzinkstärkelösung und dann etwa 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Blaufärbung zeigt Bromat an.

Schwefelsäure. Bariumnitrat darf keine Trübung geben.

Chlorgehalt. Die Bestimmung des (fast immer vorhandenen) Chlorgehaltes geschieht indirekt durch Titration einer gewogenen und getrockneten Menge des Salzes mit $^1/_{10}$n-Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm 0,0098 g NH_4Br, oder 0,00534 g NH_4Cl entspricht.

Ammoniumjodid, NH_4J.

Ammonium jodatum.

Zur Darstellung übergiesst man am besten nach Brocksmit[2]) Jod mit Ammoniak und fügt dann Wasserstoffsuperoxyd hinzu, worauf sich das Jod unter Sauerstoffentwicklung auflöst. Die Lösung, welche nur Ammoniumjodid enthält, wird eingedampft.

Eigenschaften: Sehr zerfliessliche Kristalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol; die Lösung färbt sich an der Luft gelb.

Ammoniumhydrosulfid, NH_4SH.

Ammoniumsulfhydrat.

Zur Darstellung des kristallisierten Ammoniumhydrosulfides leitet man nach Bloxam[3]) in eine weithalsige, mit einem Kork verschlossene Flasche, die mit zwei Röhren zum Einleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff und einer dritten Röhre zum Entweichen der Gase

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) I, 213.

[2]) Pharmac. Weekblad **54** (1917) 1373; C.-B. 1918, I, 698; 1919, I, 10.

[3]) J. Chem. Soc. **67** (1895) 288.

versehen ist, unter Eiskühlung beide Gase entweder zu gleichem Volumen oder mit geringem Ueberschuss an Schwefelwasserstoff.

Wässerige Lösung von Ammoniumhydrosulfid erhält man durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff unter Luftabschluss. Will man eine von Ammoniummonosulfid freie Lösung erhalten, so darf die Ammoniaklösung nicht zu konzentriert sein (konzentriertes Ammoniak vom spez. Gew. 0,880 muss mit mindestens der vierfachen Menge Wasser verdünnt werden), da sonst nicht genügend Schwefelwasserstoff aufgenommen wird und die Reaktion bei der Bildung von Verbindungen der allgemeinen Formel $(NH_4)_2S$, xNH_4SH stehen bleibt.

Eigenschaften: Farblose Nadeln und Blättchen, die alkalisch reagieren und schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen und sublimieren. Leicht löslich in Wasser. Die zunächst farblose Lösung wird an der Luft schnell gelb infolge der Bildung von Polysulfiden. Ammoniumhydrosulfid ist auch in Alkohol löslich; bei Luftzutritt zersetzen sich die alkoholischen Lösungen unter Bildung von Aethylsulfid, Ammoniak und Schwefelkristallen.

Ammoniummonosulfid, $(NH_4)_2S$.

Schwefelammonium.

In festem Zustande lässt sich Ammoniummonosulfid nicht rein isolieren. Eine wässerige Lösung erhält man, wenn man ein bestimmtes Volumen wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff sättigt und zu der entstandenen Lösung von Ammoniumsulfhydrat wieder das gleiche Volumen wässeriges Ammoniak fügt.

Für konzentrierte Lösungen ist nach Bloxam[1]) diese Methode nicht anwendbar, da sich Ammoniak in konzentrierten Lösungen nicht vollständig in Ammoniumhydrosulfid überführen lässt (s. unter „Ammoniumhydrosulfid"). Man stellt aus konzentrierten Ammoniaklösungen die Salzlösung deshalb so dar, dass man die Flüssigkeit nicht erst teilt, sondern in das Gesamtvolumen die der Bildung von Monosulfid entsprechende Schwefelwasserstoffmenge einleitet. Den Neutralisationspunkt erkennt man, indem man von Zeit zu Zeit Flüssigkeitsproben entnimmt und mit Kupfersulfatlösung prüft. In allen Fällen bildet sich Kupfersulfid; enthält das Filtrat vom Kupfersulfid freie Schwefelsäure, so ist in der zu neutralisierenden Ammoniaklösung bereits Hydrosulfid vorhanden ($2CuSO_4 + 2NH_4SH = 2CuS + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$); reagiert das Filtrat nicht sauer, gibt aber der mit Kupfersulfat gebildete Niederschlag nach Behandlung mit Ammoniaklösung beim Filtrieren ein blaues

[1]) J. Chem. Soc. **67** (1895) 288.

Filtrat, so ist der Neutralisationspunkt noch nicht erreicht, also noch Ammoniak im Ueberschuss ($2CuSO_4 + (NH_4)_2S + 2NH_4OH = CuS + Cu(OH)_2 + 2(NH_4)_2SO_4$); das Ausbleiben der sauren Reaktion und der Bildung eines blauen Filtrates nach der Behandlung mit Ammoniak zeigt die genaue Neutralisation an ($CuSO_4 + (NH_4)_2S = CuS + (NH_4)_2SO_4$).

Eigenschaften: Die wässerige Lösung von Ammoniummonosulfid ist eine farblose, alkalische, nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende Flüssigkeit, die auch bei starker Abkühlung keine Kristalle des festen Salzes abscheidet. An der Luft zersetzt sich die Lösung rasch unter Gelbfärbung und Bildung von Polysulfid, Thiosulfat und Sulfat.

Ammoniumpentasulfid, $(NH_4)_2S_5$.

Man sättigt zur Darstellung von Ammoniumpentasulfid nach H. und W. Biltz[1]) 50 ccm konzentrierter Ammoniaklösung in einem geschlossenen Kolben mit Schwefelwasserstoff, fügt 50 ccm der gleichen konzentrierten Ammoniaklösung hinzu und löst in dieser Mischung möglichst viel (ca. 50 g) gepulverten Stangenschwefel bei 30—40°. Man filtriert vom Schwefelüberschuss ab und vermischt die gelbe Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit dem gleichen Volumen 95proz. Alkohols. Beim Stehen über Nacht im Eisschrank kristallisieren reichlich intensiv gelbe Nadeln von Ammoniumpentasulfid. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Aether und lässt die Kristalle einen Tag im Vakuumexsikkator über Kalk, auf den einige Tropfen konzentrierte Ammoniaklösung gegossen sind, stehen. Ausbeute etwa 40 g.

Eigenschaften: Gelbe bis orangegelbe Säulen oder Blätter. Bei längerem Stehen, besonders an feuchter Luft, zersetzen sich die Kristalle unter Bildung von thiosulfatfreiem Schwefel. Löst sich in Wasser unter Abscheidung von Schwefel; die Lösung enthält dann Ammoniumtrisulfid.

Ammoniumheptasulfid, $(NH_4)_2S_7$.

Zur Darstellung sättigt man nach K. A. Hofmann und H. Feigl[2]) Methylalkohol unter Eiskühlung mit Ammoniakgas. In die Hälfte dieser Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff bis zur schwachen Gelbfärbung eingeleitet, dann die andere Hälfte des ammoniakalischen Methylalkohols zugegeben. In diese Einfachschwefelammonium enthaltende Flüssigkeit wird in der Wärme bei ca. 60° Schwefel eingetragen, so lange sich dieser noch

[1]) Uebungsbeispiele.

[2]) Dissertation, München 1905.

löst. Diese gesättigte Lösung wird mit dem gleichen Volumen absoluten Aethers versetzt und kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Ammoniumheptasulfid aus, welches rasch mit Aether und Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Vakuum getrocknet werden muss.

Eigenschaften: Gelbe glänzende Kristallschuppen.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$.

Schwefelsaures Ammonium, Ammonium sulfuricum.

Ammoniumsulfat wird in grossem Maßstabe technisch aus dem Gaswasser erhalten. Es lässt sich reinigen durch Umkristallisieren aus heissem Wasser, dem man, falls das Salz nicht vollständig farblos ist, etwas Tierkohle zusetzt.

Eigenschaften: Wasserhelle, scharf salzig schmeckende, rhombische Kristalle. Das Salz verknistert beim Erhitzen, gibt unter Verwandlung in Bisulfat Ammoniak ab und schmilzt dann. 100 Teile Wasser lösen bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
71,00	73,65	76,30	78,95	81,60	84,25	86,90	89,55	92,20

90°	100°
94,85	97,50

Teile Ammoniumsulfat.

Spezifisches Gewicht der Lösungen verschiedenen Gehaltes bei 19° nach Schiff [1]).

% $(NH_4)_2SO_4$	Spez. Gew.	% $(NH_4)_2SO_4$	Spez. Gew.	% $(NH_4)_2SO_4$	Spez. Gew.
1	1,0057	15	1,0862	29	1,1670
2	1,0115	16	1,0920	30	1,1724
3	1,0172	17	1,0977	31	1,1780
4	1,0230	18	1.1035	32	1,1836
5	1,0287	19	1,1092	33	1,1892
6	1,0345	20	1,1149	34	1,1948
7	1,0403	21	1,1207	36	1,2060
8	1,0460	22	1,1265	38	1,2172
9	1,0518	23	1.1323	40	1,2284
10	1,0575	24	1,1381	42	1,2402
11	1,0632	25	1,1439	44	1,2522
12	1,0690	26	1,1496	46	1,2644
13	1,0747	27	1,1554	48	1,2766
14	1,0805	28	1,1612	50	1,2890

[1]) Ann. **108** (1858) 338; **110** (1859) 74.

Ammoniumpersulfat, $(NH_4)_2S_2O_8$.

Ueberschwefelsaures Ammonium.

Die Darstellung von Ammoniumpersulfat gestaltet sich nach Elbs[1]) folgendermassen: In einem Becherglase steht eine poröse Tonzelle von 80—100 ccm Inhalt;. eine zylindrisch gebogene Bleiplatte umschliesst als Kathode die Tonzelle, welche als Anode eine Platinspirale von etwa 0,5 qcm Oberfläche enthält. Als Kathodenflüssigkeit dient ein Gemisch gleicher Volumina Wasser und konzentrierter Schwefelsäure, als Anodenflüssigkeit eine gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat in einer Mischung von 8 Vol. Wasser und 1 Vol. Schwefelsäure. Das Becherglas ist bis zum Rand in eine mit Eis gefüllte Schale eingebettet. Man elektrolysiert mit einem Strom von 2—3 Amp., zu dessen Erzeugung bei einem inneren Widerstand der Stromquelle von rund 1 Ω etwa 8 Volt Spannung erforderlich sind. Jeweils nach 3 bis 4 Stunden unterbricht man die Elektrolyse, filtriert den Inhalt der Tonzelle durch Glaswolle, saugt ab und streicht den Trichterinhalt auf poröse Tonplatten, während man das Filtrat mit überschüssigem kristallisierten Ammoniumsulfat versetzt und mit diesem Salz wieder sättigt. Die klare Lösung wird von neuem elektrolysiert. Jede Beschickung, ausgenommen die erste, liefert so 20—40 g Ammoniumpersulfat, vorausgesetzt, dass die Temperatur im Innern der Tonzelle sich stets zwischen 10° und 20° hält und das Ammoniumsulfat sowie die Schwefelsäure rein sind. Die Schwefelsäure an der Kathode wird durch die hereinwandernden Ammoniumjonen neutralisiert und schliesslich alkalisch, womit eine fast plötzliche Schwächung des Stromes eintritt; von diesem Zeitpunkt ab muss frische Schwefelsäure eingefüllt werden. Andererseits verarmt die Anodenflüssigkeit an Ammoniak und reichert sich an Schwefelsäure an; diese Veränderung wird durch die Abscheidung von überschwefelsaurem Ammonium und durch die periodische Sättigung mit Ammoniumsulfat nicht ausgeglichen, weshalb man jeweils nach 2—3 Operationen in die Anodenlösung unter Eiskühlung soviel mit Ammoniumsulfatlösung gesättigte Ammoniakflüssigkeit durch einen Trichter mit kapillarem Rohre einfliessen lässt, bis sie nur noch schwach sauer reagiert; eine hierbei ebenfalls eintretende Fällung besteht aus Ammoniumpersulfat und wird samt der Flüssigkeit in die Tonzelle gegossen. In der besprochenen Veränderung liegt der Grund dafür, dass es unvorteilhaft ist, eine Füllung ununterbrochen 15—20 Stunden lang zu elektrolysieren; denn die anfänglich rasch vor sich gehende Bildung von überschwefelsaurem Ammonium

[1]) J. prakt. Chem. (2) **48** (1893) 186.

verlangsamt sich später und nach 3—5 Stunden wird die Stromausnützung ganz ungenügend. Die geringere Ausbeute bei der ersten Operation im Vergleich mit den späteren rührt davon her, dass sich die Lösung zuerst mit Ammoniumpersulfat sättigen muss, bevor die Ausscheidung beginnt.

Das nach obigem Verfahren dargestellte Ammoniumpersulfat enthält durchschnittlich 3—5% Verunreinigungen (hauptsächlich Ammoniumsulfat; ferner etwas Ammoniumalaun, dessen Aluminium aus der Tonzelle stammt). Ganz rein erhält man das Salz durch Umkristallisieren aus lauwarmem Wasser; wegen der grossen Löslichkeit erleidet man dabei aber erheblichen Verlust, da der in Lösung bleibende Anteil infolge seiner Zersetzlichkeit fast ganz verloren geht. Um grössere Mengen zu reinigen, kristallisiert man deshalb nur einen kleinen Bruchteil um, löst die reinen Kristalle in Wasser und deckt die Hauptmenge auf einem Saugtrichter mit der Lösung; derart gereinigtes und sorgfältig über Chlorkalzium getrocknetes überschwefelsaures Ammonium ist ohne merkliche Zersetzung monatelang haltbar.

An Orten, wo frisches Leitungswasser zur Verfügung steht, lässt sich die Eiskühlung bei der Elektrolyse vorteilhaft dadurch ersetzen, dass man an Stelle des Bleizylinders als Kathode eine von Wasser durchströmte bleierne Kühlschlange verwendet, an welche behufs Stromzuleitung ein Kupferdraht angelegt ist.

Eigenschaften: Weisse, monokline Kristalle. In Wasser sehr leicht löslich; 100 Teile Wasser lösen bei Zimmertemperatur 65 Teile des Salzes. Trocken gut haltbar, zersetzt sich das Ammoniumpersulfat in feuchtem Zustande schon bei Zimmertemperatur ziemlich rasch unter Abgabe von stark ozonisiertem Sauerstoff. Auch die wässerige Lösung entwickelt beim Erwärmen stark ozonisierten Sauerstoff.

Ammoniumkarbonat, $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$.

Sekundäres kohlensaures Ammonium, Ammonium carbonicum.

Das gewöhnliche käufliche Ammoniumkarbonat besteht der Hauptsache nach aus primärem Ammoniumkarbonat und aus karbaminsaurem Ammonium. Um reines sekundäres Ammoniumkarbonat zu erhalten, löst man nach Divers 1 Teil des käuflichen Salzes durch zweitägiges Digerieren bei 20—25° in 4 Teilen starkem wässerigen Ammoniak, lässt aus dem bis dahin verschlossenen Gefäss durch Lüften des Stopfens etwas Ammoniak entweichen und kühlt dann ab. Hierbei geht der zuerst entstehende halbdurchsichtige Kristallbrei bald in deutliche glänzende Säulen über.

Eigenschaften: Ammoniakalisch riechende Kristalle, die an der Luft ihren Glanz verlieren und in Ammoniumbikarbonat übergehen. Löst sich bei 15° in dem gleichen Gewichte Wasser zu einer öligen, nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit, aus der es beim Abkühlen zum grössten Teil wieder unverändert auskristallisiert. Beim Erwärmen zersetzt sich die Lösung unter Abgabe von Ammoniak und Kohlensäure. Das trockene Salz zerfällt bei ungefähr 58° in Wasser, Kohlendioxyd und Ammoniak.

Eine etwa doppelt-normale Ammonkarbonatlösung für Arbeiten im Laboratorium stellt man[1]) her, indem man 78 g käufliches Ammoniumkarbonat (NH_4HCO_3, $NH_4(NH_2) \cdot CO_3$) mit 500 ccm doppeltnormalem Ammoniak oder mit einer 17 g Ammoniak enthaltenden Menge konzentrierten Ammoniaks mischt und auf 1 Liter verdünnt.

Ammoniumdikarbonat, $(NH_4)HCO_3$.

Doppeltkohlensaures Ammonium, Ammonium bicarbonicum.

Man bringt in ein Glaskölbchen konzentrierte Ammoniakflüssigkeit und verschliesst dasselbe mit einem Stopfen mit kurzem Glasrohr, durch welches man Kohlensäure einleitet. Zuerst fällt neutrales Ammoniumkarbonat aus, das sich aber bald wieder löst. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit unter Kohlensäuredruck gestanden hat, scheidet sich saures kohlensaures Ammonium ab. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Ueberschichten mit Alkohol noch mehr Ammoniumdikarbonat gewinnen. Man bewahrt das Salz in Glasröhren auf, die mit Kohlensäure gefüllt und zugeschmolzen werden.

Eigenschaften: Harte, glänzende, rhombische Prismen. welche bei 60° sublimieren und im trockenen Zustande nicht nach Ammoniak riechen. Es löst sich bei 15° in 8 Teilen Wasser; in Alkohol ist es unlöslich. Die wässerige Lösung darf durch Chlorkalzium nicht getrübt werden.

Ammoniumrhodanid, NH_4CNS.

Rhodanammonium.

Die Darstellung von Ammoniumrhodanid gestaltet sich nach Schultze[2]) und Claus[3]) folgendermassen: Man mischt 600 g Alkohol (95proz.), 800 g wässeriges Ammoniak (spez. Gew. 0,912) und 350—400 g Schwefelkohlenstoff und lässt die Flüssigkeit unter öfterem

[1]) Knoevenagel, Praktikum, S. 385.
[2]) J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 518.
[3]) Ann. **179** (1875) 112.

Umschütteln einige Zeit stehen. In mehreren Tagen (in einem warmen Raum auch schon in 24 Stunden) ist die Reaktion vollendet. Die entstandene dunkelbraune Lösung wird in einer Porzellanschale bei mässiger Wärme eingedampft, wobei Ammoniak-, Schwefelammonium- und Alkoholdämpfe entweichen und grosse Mengen Schwefel ausgeschieden werden. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, wird sie heiss filtriert. Nach dem Erkalten wird das entstandene Kristallmagma abgesaugt und das erhaltene Rohprodukt aus heissem Wasser umkristallisiert, worauf es vollkommen rein ist. Ausbeute 280 g trockenes Salz.

Eigenschaften: Wasserhelle, glänzende Tafeln oder Blättchen, die an feuchter Luft etwas zerfliessen. Sie sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich. In 100 Teilen Wasser lösen sich bei 0° 122,1 Teile, bei 20° 162,2 Teile des Salzes. Die Verbindung schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei ca. 70° tritt eine teilweise Umlagerung zu Thioharnstoff ein. Bei schnellem Erhitzen auf 250° bildet sich Melam und Melaminrhodanid.

Ammoniumperborat, $NH_4BO_3 \cdot 3H_2O$.

Ueberborsaures Ammonium.

Um Ammoniumperborat darzustellen, löst man nach Melikoff und Pissarjewsky[1]) Borsäure in 2,5proz. wässeriger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, fügt dazu Ammoniak und fällt das Ammoniumsalz mit Alkohol.

Eigenschaften: Weisse, lamellenartige, isotrope Kristalle. In trockenem Zustande sehr beständig. In wässeriger Lösung tritt Dissoziation ein (Geruch nach Ammoniak), und das Salz zersetzt sich unter Entwicklung von Sauerstoff und gleichzeitiger Bildung von Ammoniumnitrit.

Ammoniumchromat, $(NH_4)_2CrO_4$.

Chromsaures Ammonium.

Beim Eindampfen der Gemische von wässeriger Chromsäure und Ammoniak erhält man, auch wenn letzteres im Ueberschuss angewandt wurde, stets Gemenge von Ammoniumchromat und Ammoniumdichromat. Reines Ammoniumchromat entsteht nach Jäger und Krüss[2]) dagegen nach folgender Vorschrift: Man übergiesst schwefelsäurefreie Chromsäure mit konzentriertem Ammoniak (spez. Gew. 0,90) und fügt soviel Ammoniak hinzu, dass sich bei gelindem Erwärmen das zuerst gebildete

[1]) Ber. 31 (1898) 953.
[2]) Ber. 22 (1889) 2031.

feste Chromat wieder löst. Die Lösung, in eine Kältemischung gestellt, setzt nach einiger Zeit schöne goldgelbe Nadeln ab, die nach dem Absaugen und 24stündigem Trocknen über Schwefelsäure nicht mehr nach Ammoniak riechen und vollständig reines Ammoniumchromat darstellen.

Eigenschaften: Schöne, lange, goldgelbe Nadeln. Beim Liegen an der Luft (ebenso beim Trocknen bei höherer Temperatur) tritt Ammoniakverlust ein unter teilweiser Bildung von Dichromat. Sehr leicht löslich in Wasser. Bei raschem Erhitzen verbrennt die Verbindung mit Feuererscheinung unter Hinterlassung von Chromoxyd.

Ammoniumdichromat, $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

Dichromsaures Ammonium.

Man mischt die wässerige Lösung von Chromsäure mit der berechneten Menge wässerigen Ammoniaks (z. B. die Lösung von 50 g Chromsäure mit 35 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,900) und dampft zur Kristallisation ein. War die verwendete Chromsäure schwefelsäurehaltig, so muss das Salz einmal umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Tafelige, orangerote Kristalle, die besonders in der Wärme in Wasser sehr reichlich löslich sind. Bei 30° lösen 100 ccm Wasser 47 g des Salzes. Beim Erhitzen zersetzen sich die Kristalle noch unter der Glühhitze mit lebhafter Feuererscheinung und hinterlassen sehr voluminöses Chromoxyd.

Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

Molybdänsaures Ammonium, Ammonium molybdänicum.

Das käufliche Ammoniummolybdat ist kein Salz der normalen Molybdänsäure, sondern ist ein Polymolybdat, welches beim Einengen der ammoniakalischen Lösung auskristallisiert. Nur aus dauernd stark alkalischen Lösungen erhält man die einfachen normalen Molybdate.

Eigenschaften: Farblose oder schwach grünlich schimmernde Kristalle, die an der Luft unter Verlust von Ammoniak ziemlich rasch verwittern und beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak und Wasser in Molybdänsäureanhydrid übergehen.

Betreffs Herstellung einer Ammoniummolybdatlösung aus dem käuflichen Salz, wie sie im analytischen Laboratorium häufig gebraucht wird, siehe nächste Seite.

Prüfung[1]).

Phosphat. 10 g Ammoniummolybdat geben mit 25 ccm Wasser und 15 ccm Ammoniaklösung (0,910) eine klare Lösung. Dieselbe wird mit 150 ccm Salpetersäure (1,20) gemischt. Die Ammoniummolybdatlösung ist unter Umschwenken allmählich in die Salpetersäure zu geben und nicht umgekehrt! Diese Flüssigkeit darf nach 2stündigem Stehen bei ca. 40° keine gelbe Abscheidung zeigen.

Schwermetalle. 2 g Ammoniummolybdat werden in 5 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniaklösung (0,960) gelöst und die Lösung mit 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt; es darf weder eine grüne Färbung noch eine Fällung eintreten.

Sulfat. Wird 1 g Ammoniummolybdat in 10 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, so darf nach Zusatz von Bariumnitratlösung keine Veränderung eintreten.

Chlorid. 20 ccm der wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung (1:10) sollen durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Herstellung einer Ammonmolybdatlösung.

Die als Reagens verwendete Ammoniummolybdatlösung wird wie folgt bereitet:

Man löst 150 g käufliches Ammoniummolybdat zu 1 Liter in destilliertem Wasser und giesst diese Lösung in 1 Liter Salpetersäure von der Dichte 1,2, wobei weisse Molybdänsäure anfänglich gefällt, dann aber in der Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird.

Wiedergewinnuug des Ammoniummolybdates aus den Filtraten der Phosphorsäurebestimmung.

Man fällt nach H. Kinder die Molybdänsäure aus den salpetersauren Filtraten mit Natriumphosphatlösung, dekantiert nach dem Absetzen und wäscht mit Wasser, dem 1 g Natriumsulfat auf 1 Liter zugesetzt wird, bis eine Probe des Niederschlages, in verdünntem Ammoniak gelöst, keinen wesentlichen Niederschlag von Ferriphosphat zeigt. Der getrocknete gelbe Niederschlag lässt sich ohne weiteres wieder für Molybdänlösungen verwenden, indem man 325 g in 1100 ccm Ammoniak (0,96) löst, diese Lösung mit 100 ccm einer Lösung, welche 30 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 30 g Chlorammonium enthält, versetzt und 420 ccm des Filtrates in 1200 ccm Salpetersäure (1,2) einträgt. Den Magnesiumniederschlag kann man mit aufbereiteten Molybdänlösungen vereinigen. Aehnlich lassen sich auch die blauen Molybdänrück-

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

stände von den gewichtsanalytischen Phosphorsäurebestimmungen verwerten[1]).

Nach Rudnick und Cooke lässt sich Molybdänsäure leicht auf folgende Weise wiedergewinnen:

Man filtriert die molybdänhaltigen Lösungen durch Glaswolle und fällt sie mit Ammoniumphosphat. Ist eine genügende Menge Niederschlag vorhanden, so wäscht man ihn mit heissem Wasser so lange aus, bis die Waschwässer anfangen trübe zu werden (etwa 2 Liter auf 100 g Niederschlag) und trocknet. Der Niederschlag enthält etwa 85% Molybdäntrioxyd. 510 g des trockenen Niederschlages löst man in Ammoniak (620 ccm Ammoniak 0,9 auf 1000 ccm verdünnt), fügt 85 g Magnesiumnitrat in 200 ccm Wasser gelöst hinzu und lässt 2—3 Stunden stehen. Dann prüft man auf Phosphorsäure, indem man einige Kubikzentimeter der Lösung zu der doppelten Menge Salpetersäure (1 : 2,5) hinzufügt. Ist solche vorhanden, so fügt man noch mehr Magnesiumnitrat hinzu. Nach beendeter Fällung filtriert man ab, wäscht nach und füllt auf 2 Liter auf. Dann verdünnt man 2 Liter konzentrierte Salpetersäure auf 4668 ccm und fügt nach dem Abkühlen im Verlaufe einer Stunde allmählich unter beständigem Rühren die Ammoniummolybdänlösung hinzu. Nach mehrtägigem Stehen und Filtrieren gibt man noch 320 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzu, womit die Lösung gebrauchsfertig ist[2]).

Ammoniumpermolybdat, $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_4 \cdot 12H_2O$.

Uebermolybdänsaures Ammonium.

Ammoniumpermolybdat erhält man nach Weinland[3]), wenn man käufliches Ammoniummolybdat in der Kälte in konzentriertes (20proz.) reines Wasserstoffsuperoxyd bis zur Sättigung einträgt. Beim Stehen über Phosphorpentoxyd scheidet die entstandene, intensiv gelbrot gefärbte Flüssigkeit nach einiger Zeit orangerote Kristalle des Permolybdates aus, die von Zeit zu Zeit abfiltriert werden müssen, da die Flüssigkeit nach längerer Zeit auch zitronengelbe Kristalle einer anderen Verbindung ($3[NH_4]_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4 \cdot 6H_2O$) auskristallisieren lässt.

Eigenschaften: Orangerote Kristalle, die sich beim Aufbewahren langsam zersetzen. Beim Erhitzen auf 105° tritt unter Entfärbung vollkommene Zersetzung ein. Die wässerige Lösung gibt die Reaktionen des Wasserstoffsuperoxydes; sie ist äusserst empfindlich gegen Alkalien, die sofortige Entfärbung unter lebhafter Sauerstoffentwicklung bewirken.

---

1) Stahl und Eisen **36** (1916) 1094.
2) J. Ind. Eng. Chem. **9** (1917) 109.
3) Z. anorg. Chem. **17** (1898) 76.

Ammoniumarsenat, $(NH_4)_3AsO_4$.

Tertiäres arsensaures Ammonium.

Zur Darstellung des Salzes sättigt man eine möglichst konzentrierte wässerige Lösung von Arsensäure in der Wärme mit gasförmigem Ammoniak. Aus der Lösung scheidet sich das Ammoniumarsenat kristallisiert aus.

Eigenschaften: Farblose schöne Kristalle, die an der Luft rasch unter Ammoniakverlust in sekundäres Ammoniumarsenat übergehen. Die wässerige Lösung verliert beim Kochen so viel Ammoniak, als der Bildung von primärem Arsenat entspricht.

Ammoniumsulfarsenat, $(NH_4)_3AsS_4$.

Man versetzt nach Berzelius die Lösung von Arsenpentasulfid in überschüssigem Ammoniumsulfhydrat bei mässiger Wärme mit heissem Alkohol und schüttelt die Flüssigkeit durch. Beim Erkalten schiesst das Salz in farblosen Kristallen an, die mit Alkohol ausgewaschen werden.

Eigenschaften: Ziemlich luftbeständige Prismen, die sich meistens oberflächlich gelb färben. Sie schmelzen beim Erhitzen, geben Ammoniumsulfid und Schwefel ab und hinterlassen Arsentrisulfid.

Ammoniumplumbichlorid, $(NH_4)_2PbCl_6$.

Bleitetrachloridchlorammonium.

Die Darstellung von Ammoniumplumbichlorid geschieht nach Friedrich[1]) folgendermassen: 30 g aus reinem Bleikarbonat bereitetes Bleichlorid trägt man in 600 g starke Salzsäure ein und sättigt die Suspension bei 10—15° mit Chlorgas. Allmählich erfolgt fast vollständige Lösung und man erhält eine dunkelgelbe, stark nach Chlor riechende klare Flüssigkeit. Ein geringer Bodensatz von unverändertem Bleichlorid kann durch Zufügen von konzentrierter Salzsäure und erneutes Einleiten von Chlor vollständig in Lösung gebracht werden.

Zu der vollkommen klaren Flüssigkeit fügt man eine Lösung von 12 g Chlorammonium (entsprechend 2 Mol.) in 120 ccm Wasser. Beide Flüssigkeiten werden vor dem Zusammengiessen in Eis gekühlt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag von gelber Farbe (mit einem leichten Stich ins Grüne) ab. Nach etwa $^1/_4$ Stunde wird die überstehende Flüssigkeit abgezogen und das kristallisierte Produkt auf einem mit Eis gekühlten Filtriertrichter mit der Saugpumpe von der Mutterlauge möglichst befreit. Das Doppelsalz wird dann auf dem Filter mit in Eis gekühltem Alkohol, welcher in der

[1]) Monatsh. 14 (1893) 507.

Kälte nicht einwirkt und auch sehr wenig löst, einige Male abgespült. hierauf zwischen Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Ausbeute ungefähr 30 g.

Eigenschaften: Kristallinisches gelbes Pulver; nicht hygroskopisch. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung sofort unter Bildung von dunkelbraunem Bleidioxydhydrat. Beim trockenen Erhitzen zersetzt sich das Salz erst bei 120° unter Abgabe von Chlor und Salmiak und Hinterlassung von Bleichlorid.

Ammoniumstannichlorid, $(NH_4)_2SnCl_6$.

Zinnammonchlorid, Pinksalz.

Zur Darstellung von Pinksalz fügt man zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von Zinnchlorid überschüssige gesättigte Salmiaklösung. Das Salz scheidet sich dann als weisses Pulver aus. Es wird abgesaugt und mit wenig eiskalter verdünnter Salzsäure gewaschen.

Eigenschaften: Weisses Kristallpulver; löslich in 3 Teilen Wasser von 14,5°. Beim Erhitzen knistern die Kristalle, geben Zinnchlorid ab und sublimieren dann in weissen Blättern.

Beryllium, Be.

Die Darstellung von metallischem Beryllium geschieht nach Krüss und Morath[1]) am zweckmässigsten durch Einwirkung von Natrium auf Kaliumberylliumfluorid. Man verwendet einen zylinderförmigen Stahltiegel von etwa 3 cm Wand- und Bodenstärke, der durch einen Deckel von gleicher Dicke luftdicht verschraubbar ist. Nachdem aus ihm Wasser und Rost sorgfältig entfernt sind, wird zunächst eine dünne Schicht von reinstem, gepulvertem, ausgeglühtem Kochsalz eingefüllt. Darauf kommt genau die zur Reduktion erforderliche Menge Natriummetall ($K_2BeF_4 + 2Na = Be + 2KF + 2NaF$). Das Natriummetall (auf 13,4 g Berylliumsalz 3,8 g Natrium) wird unter Petroleum in reinen Stücken abgeschnitten, ebenso gewogen und hierauf unter Petroleum durch vorsichtiges Erwärmen zu einem Stück zusammengeschmolzen und zwar in einem Glas, dessen Inneres genau die gleichen Dimensionen besitzt wie das Innere des Stahltiegels. Das jetzt genau in den Tiegel passende Stück Natrium wird nach dem Abtrocknen möglichst schnell in den Reduktionstiegel gebracht, sofort mit einer dünnen Schicht Kochsalz und dann mit dem zu reduzierenden, gewogenen Doppelfluorid

---

[1]) Ann. 260 (1890) 190; Morath, Dissertation, München 1890.

überschichtet[1]). Hierauf wird portionsweise Chlornatrium in den Tiegel gebracht und der Inhalt desselben zusammengepresst, indem derselbe mit einem genau in den Hohlraum des Tiegels passenden Eisenpistill bei häufigem, kräftigem Hämmern schliesslich zur harten Masse zusammengedrückt wird. Nachdem der noch übrige Raum des Tiegels vollkommen mit gepresstem Kochsalz gefüllt ist, wird der Deckel luftdicht auf den Tiegel geschraubt und so aus dem Innern möglichst alle Luft ausgeschlossen.

Der Tiegel wird nun in einem entsprechenden Gasofen bis zur mittleren Rotglut erhitzt. (Krüss benützte einen Perrot-Mueckeschen Gasofen Nr. III, bei welchem das Erhitzen 28—29 Minuten in Anspruch nahm.) Nach dem Erkalten bildet der Inhalt des Tiegels eine grauschwarze Masse, in der deutlich kleine hexagonale Prismen von metallischem Beryllium sichtbar sind. Der Inhalt des Tiegels wird so lange mit Wasser dekantiert, bis alles Chlornatrium gelöst und entfernt ist.

Der Rückstand besteht aus Berylliummetall in kristallinischer Form gemengt mit pulverförmigem Beryllium; letzteres ist verunreinigt durch Eisen und Eisenoxyd (aus dem Tiegel), sowie durch geringe Mengen Berylliumoxyd, weshalb das Pulver von den Kriställchen abgeschlämmt werden muss.

Nach Fr. Fichter und E. Brunner[2]) geschieht die Darstellung durch geschmolzene Mischungen von Berylliumfluorid und Natriumfluorid.

Bei der Herstellung dieser Mischung für die Schmelze ist es wichtig, dass das Berylliumfluorid (gewonnen durch Auflösung von Berylliumkarbonat in wenig überschüssiger Flußsäure) vor dem Schmelzen sorgfältig entwässert wird: gegen Ende des Eindampfens in einer Platinschale auf freiem Feuer gibt man die nötige Menge festes Natriumfluorid zu (entsprechend dem Verhältnis $2BeF_2 : NaF$) und schmilzt rasch in der Schale zu einem klaren Glas zusammen, wobei der sich abscheidende schwarze Schaum mit einem Platinspatel entfernt wird.

Man erhält so beim Arbeiten in kleinen Portionen (20 g) eine vollkommen glasartige, auch beim Erkalten klar bleibende oxydfreie Schmelze, mit grösseren Portionen eine durchscheinende Masse, die sich aber immer noch im Wasser leicht auflöst. Die Masse wird im Nickeltiegel, der gleichzeitig als Kathode dient, in Portionen von etwa 100 g eingeschmolzen, auf 600° erhitzt und nach Einsenken einer zylindrischen Kohlenanode von 40 mm Durchmesser elektrolysiert. Ist der Kohlenstab

[1]) Das Doppelfluorid durch eine Schicht Natriumchlorid vom Natrium einstweilen noch isoliert zu halten, ist erforderlich, da sonst durch die beim Zusammenpressen des Tiegelinhaltes entstehende Reibung und Temperaturerhöhung eventuell ein vorzeitiges und stürmisches Eintreten der Reaktion hervorgerufen werden könnte.

[2]) Z. anorg. Chem. **93** (1918) 84.



richtig durchgewärmt, so verläuft die Elektrolyse ohne Anodeneffekt mit 8—9 Volt Badspannung und mit 10—12 Amp. Stromstärke. Man sieht in der wasserhellen Schmelze, deren Temperatur durch einen elektrischen Tiegelofen geregelt wird, am Nickeltiegel die Berylliumkristalle wachsen und sich zu einem Bäumchen aneinanderreihen. Nach 1—2 Stunden werden die Kurzschlüsse zwischen den Berylliumkristallen und der Kohlenanode immer häufiger. Man unterbricht, kratzt den berylliumreichen Wandbelag ab, indem man den Elektrolyten vollständig abtropfen lässt, füllt den Tiegel mit neuer Schmelze wieder bis zur ursprünglichen Höhe auf und setzt die Elektrolyse fort. Das abgekratzte Material, das nach 6—8stündiger Analyse etwa 8 g Metall enthält, wird grob gepulvert, in der Porzellanschale in kleinen Portionen unter energischem Zerdrücken mit kaltem, oft zu erneuernden Wasser behandelt und schliesslich mit Wasser geschlämmt, so dass die feineren, unreinen Partien entfernt werden und nur die gut ausgebildeten Kristalle zurückbleiben. Das so behandelte Produkt ist zum Zusammenschmelzen rein genug, wenn es nur vorerst tüchtig gepresst wurde. Die Zylinderchen von 10 mm Durchmesser und 5 mm Höhe werden auf spez. Gew. von 1,5 gebracht und dann im Wolframrohr-Vakuumofen[1]) in einer Wasserstoffatmosphäre auf 1450° erhitzt. Das reine Metall quillt in Form von Tropfen aus dem Zylinderofen heraus und schmilzt zu einem Regulus zusammen, während ein Gerüst von Oxyd nebst darin festgehaltenem Metall in Gestalt des Zylinderchens zurückbleibt. Ein Presskörper von 1,172 Gewicht ergab einen Regulus von 0,774 g mit 99% Gehalt und einen Rückstand von 0,34 g. Als Unterlage für die Schmelzen des Berylliums dient ein Magnesiaschiffchen oder Schiffchen aus geschmolzener Tonerde (Alundum); steigert man die Temperatur zu hoch, bis 1900°, so reagiert das Beryllium mit dem Magnesiumoxyd, und das leichter flüchtige Magnesium destilliert in die kälteren Rohrteile.

Eigenschaften: Das Metall ist stahlgrau, sehr hart, ritzt Glas. Das spez. Gew. beträgt bei 20° 1,84, der Schmelzpunkt liegt bei 1280°, der Siedepunkt oberhalb 1900°. Verändert sich an trockener Luft nicht. Verbrennt bei Glühitze an der Luft mit lebhafter Feuererscheinung. Bei 1000—1100° nimmt es Stickstoff auf. Gegen Wasser[2]) zeigt es eine gewisse Widerstandsfähigkeit, die durch eine Oxydhaut bedingt ist. Verdünnte Säuren lösen schon bei gewöhnlicher Temperatur, heisse konzentrierte und verdünnte Salpetersäure lösen es sofort. Alkalien greifen kompaktes Beryllium weniger energisch an. 10proz. Kalilauge gibt mit Beryllium erst in der Wärme Gasentwicklung, 50proz. löst schon in der Kälte.

[1]) Z. Elektrochem. **21** (1915) 54.

[2]) Ber. **46** (1913) 1610; Z. anorg. Chem. **93** (1915) 84.

Berylliumhydroxyd, $Be(OH)_2$.

Berylliumhydroxyd wird aus den Lösungen der Berylliumsalze durch Ammoniak gefällt[1]).

Eigenschaften: In feuchtem Zustande bildet Berylliumhydroxyd eine weisse Gallerte; dieselbe zerfällt beim Trocknen zu einem sehr leichten Pulver, welches ebenso wie die Gallerte aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Berylliumoxyd, BeO.

Beryllerde.

I. Aus Beryll.

Beryll besteht im wesentlichen aus Berylliumaluminiumsilikat. Nach Joy[2]) geschieht die Aufarbeitung des Minerals auf Beryllerde zweckmässig nach folgender Methode: Man schmilzt 1 Teil höchst fein gepulverten Beryll mit 3 Teilen Kaliumkarbonat bei heftiger Rotglut zusammen; nach dem Erkalten wird durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt, wobei die Masse völlig gelatinös werden muss, und zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure und zum Unlöslichmachen der Kieselsäure erhitzt. Es wird filtriert und das Filtrat eingedampft, bis sich eine Salzkruste bildet; dann lässt man 1—2 Tage auskristallisieren. (Entfernung von Aluminum- und Kaliumsulfat; das Waschwasser der Kristalle wird auch eingedampft und zum Kristallisieren gebracht.) Die erhaltene Lösung wird filtriert, unter ständigem Rühren in eine warme, gesättigte Lösung von Ammoniumkarbonat gegossen (Ausscheidung von Eisen und Aluminium) und mit überschüssigem Ammoniak versetzt; der erhaltene Niederschlag wird mehrere Tage mit der Flüssigkeit digeriert, dann abfiltriert und nochmals mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat behandelt.

Die ammoniakalische Lösung von Beryllium scheidet bei anhaltendem Kochen, oder besser (wegen des Stossens) bei längerer Behandlung mit Wasserdampf, das basische Karbonat, gemischt mit Eisen- und Aluminiumhydroxyd aus; beim Glühen hinterbleibt gelbliche, unreine Beryllerde.

Zur Entfernung des Eisens und Aluminiums empfiehlt Morath[3]) die Beryllerde in Salzsäure zu lösen, mit Ammoniak zu fällen, zu filtrieren, zu waschen und den Niederschlag mit einer zur völligen Lösung

[1]) J. Chem. Soc. **63** (1893) 909; H. u. W. Biltz, Uebungsbeispiele.
[2]) J. prakt. Chem. **92** (1864) 232; s. a. Compt. rend. **168** (1919) 610.
[3]) Dissertation, München, 1890.

nicht ausreichenden Menge einer reinen, konzentrierten Ammoniumkarbonatlösung, unter reichlichem Zusatz von Ammoniak, zu digerieren. Nach 10 Tagen wird filtriert und das Filtrat mit Wasserdampf zerlegt. Der Niederschlag wird wieder in Salzsäure gelöst, mit Ammoniumkarbonat digeriert usw. und das Verfahren noch viermal wiederholt, bis ein schneeweisses, kristallinisches Pulver von Berylliumkarbonat zurückbleibt, das bei heftigem Glühen in Beryllerde übergeht.

II. Aus Leukophan.

Leukophan ist eine Verbindung von Beryllium-Kalzium-Silikat mit Natriumfluorid. Aus diesem Mineral haben Krüss und Morath[1]) auf folgendem Wege Beryllerde isoliert: Der Leukophan (aus Arendal) wurde zerkleinert und, nach möglichst vollständiger mechanischer Entfernung der in demselben eingesprengten Turmalinkristalle, im Achatmörser zu einem feinen Pulver zerrieben. Das Pulver wurde in einer geräumigen Platinschale mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und darauf mit konzentrierter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, wobei das im Mineral enthaltene Fluor als Fluorwasserstoff entwich (Abzug!). Dann wurde der Inhalt der Schale, der an Volumen beträchtlich zugenommen hatte, unter beständigem Umrühren erhitzt, bis der grösste Teil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt war. Nach nochmaliger gleicher Behandlungsweise wurde der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei die ausgeschiedene Kieselsäure und der grösste Teil des gebildeten Kaliumsulfates ungelöst blieb. Die noch schwefelsaure Lösung enthielt (neben etwas Kupfer und Zink, das wohl aus dem zum Zerkleinern des Leukophans benutzten Messingmörser stammte) ausser fast allem Beryllium noch Aluminium, Eisen, Kalzium, Natrium und Mangan (letzteres vielleicht aus dem beigemengten Turmalin stammend).

Die filtrierte Lösung wurde in eine Lösung von überschüssigem Ammoniumkarbonat eingeträufelt, in welcher der anfangs entstehende Niederschlag sich grösstenteils wieder löst. Nach dem Versetzen mit überschüssigem Ammoniak und zehntägigem Stehen wurde filtriert; das alkalische Filtrat war lichtgelb gefärbt. Dasselbe wurde durch Kochen in Platinschalen zersetzt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert, gewaschen und geglüht. Das erhaltene Produkt war gelb und enthielt ausser Beryllium noch Eisen und Aluminium. Die Reinigung geschah in derselben Weise wie bei dem nach I., aus Beryll erhaltenen Rohprodukt.

---

[1]) Ann. **260** (1890) 167; Ber. **23** (1890) 727.

III. Aus Berylliumazetat[1]).

Zu diesem Zwecke erhitzt man das Berylliumhydroxyd (auch Oxyd bzw. Karbonat) mit Eisessig, filtriert das ausgeschiedene Azetat ab und verwandelt es zweckmässig mittels Salpetersäure in das Nitrat, welches durch anhaltendes Erhitzen auf 200—250° in das Oxyd übergeht. Sollte sich das Azetat nicht glatt abscheiden, so versetzt man mit etwas Essigsäureanhydrid.

Eigenschaften: Weisses, voluminöses, leichtes Pulver, das nicht im Sauerstoffgebläse schmilzt, aber bei Weissglut leichter verdampft als Magnesiumoxyd. Spez. Gew. 3,012.

Berylliumnitrat, $Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Man lässt zu einer heissen wässerigen Lösung von Berylliumsulfat die äquivalente Menge heisser Bariumnitratlösung tropfen, filtriert und dampft zur Kristallisation ein.

Eigenschaften: Zerfliessliche Kristalle, die bei 60° schmelzen; die Schmelze liefert bei anhaltendem Erhitzen auf 100° basisches Nitrat, bei 200—250° Berylliumoxyd.

Berylliumchlorid, $BeCl_2$.

I. Wasserfrei.

Die Verbindung lässt sich in überaus reinem Zustande dadurch gewinnen, dass man ein inniges Gemenge von gleichen Teilen Berylliumoxyd und Zuckerkohle in einem Strome trockenen Chlors glüht, wobei ersteres zersetzt und neben Kohlenoxyd das leicht sublimierbare Berylliumchlorid erhalten wird[1]).

Wasserfreies Berylliumchlorid lässt sich nach Bourion[2]) erhalten, indem man über Berylliumoxyd, welches sich in einem Porzellanschiffchen in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas befindet, bei einer etwas unter der Rotglut liegenden Temperatur ein Gemisch von Chlorgas und Schwefelmonochlorid (S_2Cl_2) leitet. Das gebildete Berylliumchlorid setzt sich am kälteren Ende der Röhre ab. Zur vollständigen Entfernung des Chlorschwefels lässt man in einem reinen Chlorstrom erkalten.

Eigenschaften: Seidenglänzende Nadeln, welche an der Luft rauchen und zerfliessen. In Wasser lösen sie sich unter Zischen und starker Wärmeentwicklung auf. Auch in Alkohol und Aether löslich.

---

[1]) Nach Privatmitteilung von O. Hönigschmid und L. Birckenbach.

[2]) Compt. rend. **145** (1907) 62.



II. Hydratisch, $BeCl_2 \cdot 4H_2O$.

Man löst Berylliumhydroxyd oder -karbonat in Salzsäure und lässt die Lösung über konzentrierter Schwefelsäure zur Kristallisation verdunsten.

Eigenschaften: Undeutliche, zerfliessliche Kristalle, die bei 100° Wasser und Salzsäure verlieren und beim Glühen in Berylliumoxyd übergehen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Berylliumbromid, $BeBr_2$.

Erhitzt man ein inniges Gemenge von gleichen Teilen Berylliumoxyd und Zuckerkohle statt im Chlorstrome in einem Strome von Bromdampf, der, wie bei der Beschreibung von reinem Wismutbromid angegeben (s. Seite 250), gewonnen wird, so bildet sich Berylliumbromid, das leicht sublimierbar ist[1]).

Eigenschaften: Weisse Nadeln. Löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung.

Berylliumsulfat, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$.

Man löst Berylliumhydroxyd oder -karbonat in etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und dampft bis zur beginnenden Kristallisation ein. Die erhaltenen Kristalle können gereinigt werden durch Waschen mit Alkohol, Wiederauflösen und Eindampfen nach Zusatz von starkem Alkohol.

Man kann auch nach Parsons[2]) Berylliumoxyd in konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale lösen und die überschüssige Säure durch Fächeln mit der freien Flamme vertreiben; dabei darf nur wenig höher erhitzt werden als notwendig ist, die freie Säure zu entfernen. Das Gemisch von wasserfreiem Sulfat mit wenig Oxyd, das hierbei entsteht, wird mit Wasser behandelt und stehen gelassen. Das zuerst ganz unlösliche Sulfat geht nach 1 oder 2 Tagen in Lösung. Nach dem Abfiltrieren des Ungelösten erhält man beim Kristallisieren ein ziemlich reines Produkt.

Eigenschaften: Klare, farblose Kristalle, die an der Luft nur wenig verwittern. Schmilzt bei schnellem Erhitzen im Kristallwasser; verliert erst bei Rotglut Schwefelsäure.

---

[1]) Nach Privatmitteilung von Hönigschmid u. Birckenbach.

[2]) Z. anorg. Chem. **42** (1904) 252.

Berylliumazetate.

I. Basisches Azetat, $Be_4O(CH_3COO)_6$.

Löst man Berylliumhydroxyd in verdünnter Essigsäure und dampft auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine gummiartige Masse[1]). Löst man diese in siedendem Eisessig, so erhält man beim Abkühlen kleine Nadeln, bei tieferer Temperatur gut ausgebildete Oktaeder, während die Nadeln wieder verschwinden.

Eigenschaften: Unlöslich in kaltem Wasser, durch siedendes Wasser wird es allmählich zersetzt, leicht löslich in Alkohol und vielen anderen organischen Verbindungen wie Chloroform, Azeton, Benzaldehyd. Verdünnte Essigsäure löst schnell, aus welcher Lösung Alkalien sofort Berylliumhydroxyd fällen. Schmilzt bei 283° bis 284° zu einer farblosen Flüssigkeit, bei 110° bis 120° ist es unzersetzt sublimierbar.

II. Normales Berylliumazetat, $CH_3(COO)_2Be$.

1. Man erhitzt nach H. Steinmetz[2]) das basische Azetat mit der gleichen Menge Eisessig und dem fünffachen Gewichte Essigsäureanhydrid 2 Stunden im Rohr bei 140°. Die kleinen doppelbrechenden Blättchen werden abfiltriert, mit Aether gewaschen und dann durch längeres Kochen mit Chloroform vom unveränderten Ausgangsmaterial getrennt.

Eigenschaften: Mikroskopisch kleine, doppelbrechende Blättchen.

Magnesium, Mg.

Metallisches Magnesium ist ein von der Technik in guter Qualität und billig geliefertes Produkt, dessen Darstellung in kleinem Maßstab sich nicht empfiehlt. Es kommt als Draht, Pulver und in Band- und Barrenform in den Handel.

Eigenschaften: Silberweisses, lebhaft glänzendes Metall vom spez. Gew. 1,75. Siedepunkt gegen 1100°. Es schmilzt bei 633°. An trockener Luft beständig, überzieht es sich an feuchter Luft mit einer dünnen Schicht von Hydroxyd. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blendendem Licht unter Bildung von Magnesiumoxyd und etwas Magnesiumnitrid.

---

[1]) G. Urbain u. H. Lacombe, Compt. rend. **133** (1901) 874; **134** (1902) 712; s. a. Glassmann, Chem. Ztg. **31** (1907) 8; C.-B. 1907 I. 707; Ordway, Am. J. sci. (Sill) (2) **26** (1858) 752.

[2]) Z. anorg. Chem. **54** (1907) 217.

Magnesiumamalgam.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken oxydfreies Magnesium und Quecksilber nur sehr langsam aufeinander ein, während sie bei 300° unter Amalgambildung ziemlich lebhaft miteinander reagieren. Die Aufnahmefähigkeit des Quecksilbers ist aber auch bei dieser Temperatur ziemlich gering (etwa 1% Magnesium).

Eigenschaften: Magnesiumamalgam ist äusserst reaktionsfähig und überzieht sich an der Luft sehr rasch mit einer Oxydschicht. Es zersetzt Wasser unter stürmischer Entwicklung von Wasserstoff.

Magnesiumoxyd, MgO.

Gebrannte Magnesia, Bittererde, Talkerde, Magnesia usta.

Magnesiumoxyd lässt sich präparativ in folgender Weise darstellen[1]): Man drückt basisches Magnesiumkarbonat mittels eines breiten Pistills in einen hessischen Tiegel, bedeckt denselben, um Hineinfallen von Flugasche und Kohlenstaub zu vermeiden, mit einem Deckel und stellt ihn in einen Windofen. Bei anfangs schwachem Feuer wird der Tiegel durchwärmt und hierauf $^1/_2$ bis 1 Stunde einer schwachen Rotglühhitze ausgesetzt. Das Entweichen der Kohlensäure erkennt man, wenn das Magnesiumkarbonat dicht eingestampft war, an dem Aufwerfen kleiner Kügelchen auf der glatten Oberfläche und dem weissen, vom Kohlensäuregas fortgerissenen Magnesiastaub. Sobald diese Erscheinung aufgehört hat, nimmt man aus der Mitte der oberen Schicht eine Probe, schüttelt sie mit Wasser an und übergiesst sie mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn kein Aufperlen von Kohlensäure mehr stattfindet, lässt man den Tiegel erkalten.

Eigenschaften: Das nach obiger Darstellungsweise erhaltene (offizinelle) Magnesiumoxyd bildet ein schneeweisses, sehr zartes, lockeres, schwach alkalisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. Es zieht an der Luft allmählich Wasser und Kohlensäure an. Mit 10 bis 12 Teilen Wasser angerührt, gesteht es nach einiger Zeit zu einer breiigen Masse von Magnesiumhydroxyd.

Prüfung[2]).

Natriumsalze. 0,2 g Magnesiumoxyd werden mit 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten werden 5 ccm der über-

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II, 76.
[2]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II, 77.

stehenden Flüssigkeit abfiltriert. Das Filtrat darf nur schwach alkalisch reagieren (Natriumkarbonat) und beim Verdampfen nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen.

Karbonat. Die von der vorausgehenden Probe noch rückständige Suspension muss sich nach dem Eingiessen in 5 ccm verdünnte Essigsäure lösen unter Auftreten nur vereinzelter Gasbläschen.

Kalzium. 1 g Magnesiumoxyd, mit 20 ccm Wasser geschüttelt, soll ein Filtrat liefern, welches durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden darf.

Schwermetalle. 0,4 g müssen sich in 10 ccm verdünnter Salzsäure farblos lösen; diese Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. 20 ccm einer mit verdünnter Salzsäure bereiteten Lösung (1 : 20) dürfen durch 0,5 ccm Ferrozyankaliumlösung (1 : 20) nicht sofort gebläut werden.

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2.

Die Darstellung von Magnesiumnitrid geschieht nach Paschkowezky durch Erhitzen von metallischem Magnesium im Ammoniakstrom oder nach W. Eidmann und L. Moeser durch Erhitzen von Magnesium an der Luft.

1. Nach Paschkowezky[1]): Man bringt 20—25 g pulverförmiges Magnesium (nicht Magnesiumstaub) in ein 90—100 cm langes schwer schmelzbares Glasrohr von 11—12 mm lichter Weite, so dass es eine möglichst gleichmässige, ca. 70 cm lange Schicht bildet, und sorgt dafür, dass das Metallpulver im Rohre locker liegt, was dadurch erreicht wird, dass man das horizontal gehaltene Rohr ein paarmal um die Längsachse dreht. Man leitet nun über das Magnesium einen lebhaften, mittels langer Schichten von Aetzkali und gebranntem Kalk gut getrockneten Ammoniakstrom. Wenn die Luft vollständig verdrängt ist (was man daran erkennt, dass das aus der Röhre wieder austretende Gas von vorgelegtem Wasser rückstandslos absorbiert wird), erhitzt man das Rohr in einem guten Verbrennungsofen, von vorne nach rückwärts schreitend. Das Metall entzündet sich und die Verbrennung schreitet in kurzer Zeit durch die ganze Schicht fort, wobei Wasserstoff am Ende der Röhre austritt. Nach dieser Hauptreaktion, während derer ein rascher Ammoniakstrom zugeleitet werden muss, wird die ganze Röhre noch $^1/_2$ Stunde lang erhitzt und dann unter Ammoniak erkalten gelassen. Das Verbrennungsrohr wird bei der Reaktion, soweit es vom

[1]) J. prakt. Chem. (2) **47** (1893) 89.

Magnesium berührt wird, infolge von Siliziumbildung schwarzbraun. Doch lässt sich das Magnesiumnitrid nach vorsichtigem Zerbrechen des Rohres unschwer und beinahe vollständig vom Glas ablösen in Form von langen, lockeren, von dunkler Substanz ganz oder so gut wie ganz freien Stengeln oder Brocken. Man bewahrt das Produkt in luftdicht schliessenden Gefässen auf.

2. Nach W. Eidmann und L. Moeser[1]): Ein kleiner Eisenblechtiegel von 3,5 cm Höhe und 5 cm oberer Weite wird mit 8—9 g Magnesiumzucker zu zwei Dritteln gefüllt und der Deckel mit etwas feuchtem Asbestbrei aufgekittet; der Deckel besitzt ein kleines Loch, das ebenfalls mit Asbestmasse verschmiert wird. Nach dem Trocknen durchbohrt man diese Asbestmasse mit einer feinen Nadel. Der Tiegel nebst Inhalt wird im Wasserdampf-Trockenschrank getrocknet. Zum Versuche wird der Tiegel in ein Loch einer grösseren Asbestplatte so eingeengt, dass er zum weitaus grössten Teile unten heraushängt und mit einer seitlich gegen ihn gerichteten Gebläseflamme erhitzt. Durch diese Anordnung werden die Flammengase von dem Deckel des Tiegels ferngehalten. Man dreht von Zeit zu Zeit die Platte mit dem Tiegel, so dass alle Seiten des Tiegels gleichmässig erhitzt werden. Dauer 30 Minuten. Nach dem Erkalten entfernt man den Deckel und die obere Schicht von weissem Magnesiumoxyd. Unter ihr liegt das hellgelbgrüne, fast reine Magnesiumnitrid. Ausbeute etwa 80%. Wenn das Erhitzen nicht lange genug fortgesetzt war, finden sich in der Nitridmasse dunklere Stellen unverbrauchten Magnesiums.

Eigenschaften: Magnesiumnitrid bildet eine poröse, leichte, hellgelbliche, schwach grünstichige Masse; es wird von feuchter Luft und Wasser sehr rasch zersetzt unter Bildung von Magnesiumhydroxyd und Ammoniak. Methylalkohol liefert mit dem Nitrid Ammoniak und Trimethylamin.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$.

Chlormagnesium, Magnesium chloratum.

I. Wasserfrei.

Zur Gewinnung[2]) des wasserfreien Salzes werden 500 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 500 g Chlorammonium in möglichst wenig Wasser gelöst; dann wird filtriert, eingedampft und am besten in einer Silberschale zur Trockene gebracht. Die erhaltene Masse wird noch heiss

[1]) Ber. **34** (1901) 393 und H. u. W. Biltz, Uebungsbeispiele.

[2]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp., 1893.

zerkleinert und in kleinen Anteilen in Porzellanschalen oder noch besser Platinschalen (unedle Metalle, selbst Silber, werden angegriffen) sorgfältigst getrocknet. Die geringste Menge zurückgehaltenes Wasser kann das Gelingen der Operation in Frage stellen. Man trocknet auf mehreren Gasöfen (Flammenkranz mit Schlot) zu gleicher Zeit, reguliert die Temperatur derart, dass keine Dämpfe von Salmiak entweichen und zerreibt das Salz von Zeit zu Zeit in einem trockenen, heissen Mörser. Das Trocknen ist erst beendet, wenn die Masse ein beim Erhitzen nicht mehr zusammenbackendes Pulver darstellt und eine Probe, im Reagierglas erhitzt, nicht mehr Wasser abgibt, sondern nach dem Verdampfen des Chlorammoniums eine leicht bewegliche, klare, beim Erkalten strahlig kristallinisch erstarrende Flüssigkeit hinterlässt. Hierauf wird das heisse Pulver in einen geräumigen Platintiegel gefüllt, derselbe mit einem gut schliessenden Deckel versehen und in einem Rösslerschen Gasofen erhitzt. Nachdem das Chlorammonium verjagt ist, nimmt man den Tiegel heraus (ein Oeffnen im Ofen würde einen Verlust an Magnesiumchlorid verursachen, da sich dasselbe verflüchtigt), füllt ihn mit dem lockeren Pulver wieder an und setzt in dieser Weise das Glühen fort, bis die ganze Masse eingeschmolzen ist. Das erstarrte Magnesiumchlorid wird noch warm in sehr gut schliessende Gefässe eingefüllt.

II. Hydratisch, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Man neutralisiert Magnesiumoxyd oder -karbonat mit Salzsäure, gibt zur Oxydation etwa vorhandenen Eisens ein wenig Chlorwasser hinzu, digeriert zur Fällung des Eisens mit einem kleinen Ueberschuss an Magnesiumoxyd, filtriert dann, dampft bei gelinder Wärme zu starker Konzentration ein und lässt über konzentrierter Schwefelsäure kristallisieren.

Eigenschaften: Das wasserfreie Magnesiumchlorid ist eine weisse, kristallinische, aus perlglänzenden biegsamen Kristallblättern bestehende Masse, die sich bei Weissglut in einer Atmosphäre von Wasserstoff destillieren lässt und in Wasser leicht unter starker Erwärmung löst.

Das wasserhaltige Salz kristallisiert monoklin. Es zerfliesst an der Luft und löst sich äusserst leicht in Wasser. Die gesättigte Lösung enthält in 100 Mol. Wasser

bei 0°	15°	25°	40°	60°	80°	116,67°	186°	
9,85	10,16	10,93	11,43	12,09	12,42	16,2	24,1—24,4	Mol. $MgCl_2$.



Spezifisches Gewicht verschieden konzentrierter Magnesiumchloridlösungen bei 24° nach Schiff:

Spez. Gew.	% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	% $MgCl_2$	Spez. Gew.	% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	% $MgCl_2$
1,0069	2	0,936	1,1519	42	19,656
1,0138	4	1,872	1,1598	44	20,592
1,0207	6	2,808	1,1677	46	21,528
1,0276	8	3,744	1.1755	48	22,464
1,0345	10	4,680	1,1836	50	23,400
1,0415	12	5,616	1,1918	52	24,336
1,0475	14	6,552	1,2000	54	25,272
1,0556	16	7,488	1,2083	56	26,208
1,0627	18	8,424	1,2167	58	27,144
1,0698	20	9,360	1,2252	60	28,080
1,0770	22	10,206	1,2338	62	29,016
1,0842	24	11,232	1,2425	64	29.952
1,0915	26	12,168	1,2513	66	30,888
1,0988	28	13,104	1,2602	68	31,824
1,1062	30	14,040	1,2692	70	32,760
1,1137	32	14,976	1,2783	72	33,696
1,1212	34	15,912	1,2875	74	34,632
1,1288	36	15,848	1,2968	76	35,568
1,1364	38	17,784	1,3063	78	36,504
1,1441	40	18,720	1,3159	80	37,440

Beim Erhitzen des wasserhaltigen Salzes entweicht mit dem Wasser Salzsäure und es hinterbleibt basisches Chlorid.

Magnesiamixtur.

Man gibt 100 Teile Magnesiumchlorid (nicht Magnesiumsulfat), 140 Teile Ammoniumchlorid, 700 Teile 10proz. Salmiakgeist in 1500 Teile Wasser. Die Lösung wird einige Tage stehen gelassen und dann filtriert.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Bittersalz, Englisches Salz, Magnesium sulfuricum, Magnesia sulfurica.

Magnesiumsulfat ist ein billiges Handelsprodukt.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft kaum verwitternde prismatische Kristalle von bitterem, salzigem Geschmacke. 100 Teile Wasser lösen

bei	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
	29,3	31,5	33,8	36,2	38,5	40,9	43,3	45,6	48,0	50,3

55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
52,7	55	57,3	59,6	61,9	64,2	66,5	68,9	71,4	73,8

105°	108,4°	
76,2	77,9	Teile $MgSO_4$.

Prüfung[1]).

Natriumsulfat. Das Salz darf, am Platindraht erhitzt, die Flamme nicht dauernd gelb färben.

Arsen. Wird 1 g zerriebenes Magnesiumsulfat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe 1 Stunde keine Färbung eintreten.

Freie Schwefelsäure, Oxalsäure. Die wässerige Lösung (1:20) darf Lackmuspapier nicht röten.

Chloride. Silbernitrat darf die Lösung nicht trüben.

Schwermetalle. Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Kupfer, Blei, Zink). 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) dürfen auf Zusatz von 0,5 ccm Ferrozyankaliumlösung (1:20) nicht rot (Kupfer) und nicht sofort blau (Eisen) gefärbt werden.

Magnesiumphosphid, Mg_3P_2.

Magnesiumphosphid lässt sich nach einer Vorschrift von Gautier[2]) wie folgt darstellen: Man bringt in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas in kleinem Abstand voneinander zwei Kohleschiffchen, von denen das eine reine Magnesiumfeile, das andere ganz trockenen roten Phosphor enthält. Die Röhre kommt in einen kleinen Verbrennungsofen und wird an der Seite, wo sich das Schiffchen mit dem Phosphor befindet, mit einem Apparat verbunden, welcher trockenen Wasserstoff liefert. Wenn die Luft vollständig durch Wasserstoff aus der Röhre verdrängt ist, erhitzt man das Magnesium zur Rotglut und lässt dann den Phosphor ziemlich rasch zum Magnesium destillieren. Die Vereinigung findet sehr leicht und unter starker Wärmeentwicklung statt, so dass das in Reaktion begriffene Magnesium hellrotglühend wird. Man setzt die Destillation des Phosphors einige Zeit fort, vertreibt dann den überschüssigen Phosphordampf mittels Wasserstoff und lässt die Röhre im Strom dieses Gases erkalten.

Eine gewisse Schwierigkeit besteht im Herausnehmen des Schiffchens aus der Röhre. An der Röhre ist nämlich vor und hinter dem Schiffchen fein verteilter Phosphor niedergeschlagen, der sich beim Oeffnen der Röhre entzündet. Um die Entzündung zu vermeiden, öffnet man die Röhre in einer Kohlensäureatmosphäre und nimmt das Schiffchen heraus.

Wenn man dafür gesorgt hat, dass sich das Magnesium im Schiffchen nirgends angehäuft hat und nirgends eine mehr als 5 oder 6 mm

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II, 81.

[2]) Compt. rend. 128 (1899) 1167.

dicke Schicht gebildet hat, findet man das Schiffchen ausgekleidet mit kleinen glänzenden, tief graugrünen Nadeln. Dieselben können nur in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Das nach obiger Methode dargestellte Magnesiumphosphid bildet glänzende, tief graugrüne Nadeln, die an feuchter Luft sehr unbeständig sind. Sie reagieren sofort mit Wasser unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Magnesiumhydroxyd.

Magnesiumphosphat, $MgHPO_4 \cdot 7\,H_2O$.

Man löst 24,5 g Magnesiumsulfat in 400 g kaltem Wasser, fügt eine Lösung von 35,8 g Dinatriumphosphat in 400 g Wasser von gewöhnlicher Temperatur hinzu und lässt bedeckt stehen; im Laufe von Wochen oder Monaten verwandelt sich die amorphe Fällung in kleine, sechsseitige Säulen[1]).

Eigenschaften: Das Salz verwittert schnell an der Luft und verliert bei 100° 4 Mol. Wasser.

Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$.

I. Normales, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$.

Man mischt eine Lösung von Magnesiumsulfat mit einer solchen von Kalium- oder Natriumbikarbonat. Die anfangs klare Mischung scheidet beim Stehen das Salz als kristallinischen Bodensatz ab.

Eigenschaften: Glänzende, zu Büscheln, Kugeln oder Warzen vereinigte kleine Nadeln, die an der Luft nur langsam verwittern. Verliert beim Erhitzen auf 100° Wasser und Kohlensäure; ebenso entweicht beim Kochen des Salzes mit Wasser Kohlensäure.

II. Basisches, Magnesiumkarbonat des Handels, Magnesia alba, Magnesium hydrico-carbonicum.

Ein den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprechendes Präparat erhält man[2]), wenn man eine Lösung von Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat bei 50—60° mit einer Lösung von Natriumkarbonat fällt. Der entstehende Niederschlag wird ausgewaschen, abgepresst und an der Luft getrocknet. Bei Benutzung von Magnesiumsulfat muss dieses in geringem Ueberschuss angewendet werden, weil sonst das Präparat natronhaltig wird.

Eigenschaften: Weisse, leichte, lose zusammenhängende, leicht zerreibliche Masse, in Wasser fast unlöslich. Kommt meist in Würfeln geformt in den Handel.

---

[1]) Weinland, Darst. anorg. Präp. (1913) 10; s. a. Ann. 50 (1844) 145.

[2]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) II, 78.

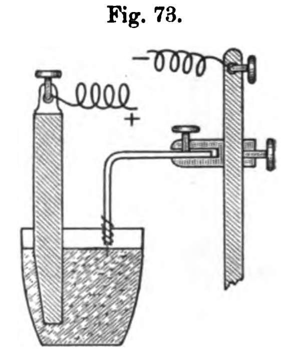
Prüfung[1]).

Die mit Hilfe von Essigsäure hergestellte wässerige Lösung (1 : 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Schwermetallsalze). Die Lösung darf durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) oder, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silbernitratlösung nach 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. 20 ccm einer mit Salzsäure bereiteten Lösung (1 : 20) dürfen durch 0,5 ccm 20proz. Ferrozyankaliumlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze). 1 g hinterlasse nicht weniger als 0,4 g Glührückstand; letzterer, mit 20 ccm Wasser geschüttelt, liefere ein Filtrat, welches durch Ammoniumoxalat innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden darf (Kalziumsalze).

Kalzium, Ca.

1. Die Darstellung von metallischem Kalzium gestaltet sich nach Ruff und Plato[2]) für Versuche im kleinen folgendermassen: Man schmilzt ein Gemisch aus 100 Teilen wasserfreiem Chlorkalzium mit 16,5 Teilen Kalziumfluorid zusammen und zerstösst die erkaltete Schmelze zu einem groben Pulver. Dieses wird in einem Porzellan- oder Kohletiegel von 4,5 cm Breite und 5,0 cm Höhe vor dem Gebläse eingeschmolzen und bei 800°, d. h. etwas oberhalb Rotglut, so wie es die Abb. 73 zeigt, der Elektrolyse unterworfen. Als Anode dient ein 14 mm dicker Stab aus Retortengraphit, den man sich aus Rohmaterial mit einer Metallsäge leicht selbst machen kann. Andere Kohle wird zu stark angegriffen; sie zerstäubt und verursacht Karbidbildung. Die Kathode bildet ein Eisendraht von 2 mm Stärke. Er wird zweckmässig an einem Stativ befestigt, so dass er in jeder Höhe eingestellt werden kann. An ihm wird unten ein Stahldraht von 0,4 mm Dicke angebracht, welcher der erforderlichen Stromstärke von 8 Amp. so angemessen ist, dass er hellrotglühend wird. Er ragt nach unten ca. 2 mm über den dicken Draht hervor; dieses Ende wird so weit in die Schmelze eingetaucht, dass der dicke Draht die Oberfläche der letzteren noch nicht berührt. Die Elektrodenspannung beträgt 8 Volt. Als Stromquelle benützt man am besten fünf hintereinander

Fig. 73.



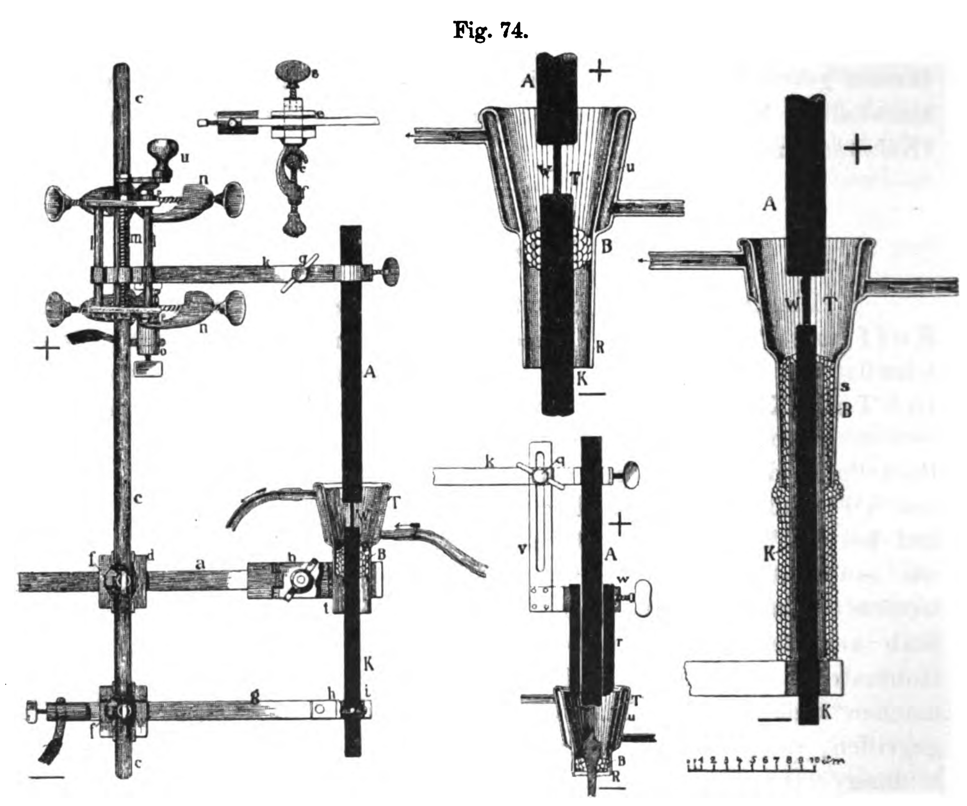
Aus Ber. d. d. chem. Ges. 35 (1902).

[1]) Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) 329.

[2]) Ber. **35** (1902) 3617.

geschaltete Akkumulatoren oder Bunsen-Elemente. Die Kalziumteilchen schiessen an den dünnen Draht der Kathode heran und schmelzen dort leicht zu einer Kugel zusammen. Wenn diese grösser wird, steigt die Stromstärke. Sie wird durch weniges Herausziehen der Kohle reguliert. Ist die Kugel gross genug, so zieht man den Draht aus der Schmelze, die Kugel fällt ab, schwimmt ruhig auf der Oberfläche umher und kann mit einer Drahtöse leicht herausgezogen werden. Bei gutem Einhalten der

Fig. 74.



Aus Ann. d. Chemie 320 (1902).

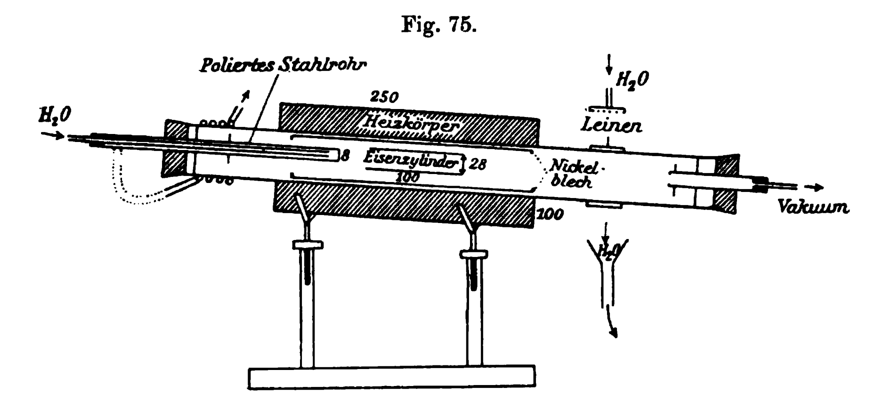
Temperatur kann man so eine grössere Anzahl schöner Kugeln erhalten. Nach etwa 1 Stunde tritt bei Anwendung von Porzellantiegeln Silizidbildung ein.

Für grössere präparative Versuche benutzt man nach Ruff und Plato, der Vorschrift von Muthmann[1]) folgend, den nebenstehend (Fig. 74) abgebildeten Apparat. Man schmilzt mit Hilfe eines Glühstäbchens aus Retortengraphit von 2 mm Dicke und 2,5 mm Länge unter Verwendung eines Gleich- oder besser Wechselstromes von ca. 4—5 Amp. und 60 Volt

[1]) Ann. **320** (1902) 231.

das auch oben verwendete Salzgemisch ein, entfernt dann rasch das Glühstäbchen, wodurch die untere Kohle aus dem Stromkreis ausgeschaltet wird, zieht die obere Kohle bis dicht an die Oberfläche der Schmelze und macht diese zur Anode eines Stromes von 30 Volt, während als Kathode ein Eisendraht von 2 mm Dicke dient. Letztere bringt man in Berührung mit der Schmelze und reguliert nun durch mehr oder minder tiefes Eintauchen der Kohle auf 18—30 Amp. (Wo ein Strom von 110 Volt zur Verfügung steht, legt man einen Widerstand von 3—5 Ohm vor.) Es muss sich am Eisendraht alsbald ein Tropfen von geschmolzenem Kalzium zeigen. Sollte derselbe nicht gleich auftreten, so hebt man den Draht für einen Augenblick aus der Schmelze. Um das abgeschiedene Kalzium aus der Schmelze herauszunehmen, verfährt man wie oben.

Fig. 75.



Man kann an Stelle des Salzgemisches auch reines Kalziumchlorid anwenden. Doch muss, weil die Schmelze ziemlich leicht erstarrt, die Anode von Zeit zu Zeit so weit aus derselben herausgezogen werden, dass sich ein Lichtbogen bildet, welcher die Schmelze wieder auf die für die Elektrolyse erforderliche Temperatur bringt.

2. Das auf elektrochemischem Wege hergestellte metallische Kalzium des Handels enthält häufig geringe Verunreinigungen, hauptsächlich Kalziumoxyd und Kalziumkarbid, deren Entfernung am einfachsten durch Destillation des Metalls im luftleeren Raum in dem von Güntz[1]) konstruierten und von Dafert und Miklauz[2]) verbesserten Apparat erfolgt:

In einem Rohr aus Berliner Porzellan, welches mit Nickelblech (2 mm dick, 230 mm lang) ausgefüttert ist, befindet sich ein Eisenzylinder (weicher Stahl, innerer Durchmesser 28—30 mm, Länge 100 mm, Wandstärke 1 mm), welcher das Gemisch bzw. das zu destillierende Metall

[1]) Ann. Chim. Phys. [8] 10 (1907) 441.
[2]) Monatsh. f. Chemie **34** (1913) 1685.

enthält. Ein poliertes, einseitig zugeschmolzenes Stahlrohr von 8 mm äusserem Durchmesser ragt in ein Drittel der Porzellanröhre bis zu einer Entfernung von etwa 4 cm vom Eisenzylinder hinein. Auf dem Stahlrohr, welches mit Wasser gekühlt wird, schlägt sich das im Eisenzylinder verdampfende Metall nieder. Die von Güntz angewendeten Kautschukstopfen an den Enden der Porzellanröhre werden vorteilhaft durch Glaskappen ersetzt, die auf das Rohr aus Berliner Porzellan gasdicht aufgeschliffen sind. Als Dichtungsmaterial für die Schliffe, die während des Erhitzens gekühlt werden, bewährt sich auch im höchsten Vakuum das sog. „Ramsay-Fett". Das wassergekühlte Stahlrohr wird in die Glaskappe gasdicht eingekittet.

Die Destillation des Kalziummetalls im luftleeren Raum beginnt bei etwa 800°. Nebst der Höhe der Temperatur, der Schnelligkeit des Anheizens und der Entfernung des gekühlten Stahlrohrendes vom Eisenzylinder hängt die Form der Abscheidung des destillierten Metalls von der Temperatur der Ofenzone ab, in die das Stahlrohr hineinragt. Man hat es in der Hand, das Metall in völlig kompakten, fast strukturlosen Ablagerungen durch alle Zwischenstufen hindurch bis zur strahlig um das Kühlrohr angeordneten Masse zu erhalten, die in der Reibschale schon bei leisem Druck, ja fast von selbst, in feine kurze Splitter zerfällt, oder, wenn die Splitter länger sind, beim schwachen Reiben ein Gemenge von verfilzten Nadeln liefert. Genaue Vorschriften für die Abscheidungsform des Metalls lassen sich nicht geben, doch können die jeweils günstigsten Bedingungen durch den Versuch leicht ermittelt werden. Als allgemeine Richtschnur möge dienen, dass sich das Metall bei raschem Anheizen auf 950—1000° kompakt, bei sehr langsamem Anheizen auf etwa 850° in leicht zerreiblicher Form abscheidet. Das Ablösen des Metalls vom Stahlrohr mittels einer passenden Zange geschieht wegen der leichten Entzündungsmöglichkeit des Kalziums in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre. Je unreiner das Metall, je feiner seine Verteilung, desto grösser ist diese Gefahr. Besonders ungünstig scheint selbst ein geringer Karbidgehalt zu wirken. Bei den Zwischendestillationen trachte man daher das Kalzium in eine möglichst kompakte Form zu bringen. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung der Destillation ist das Metall vollkommen rein.

Eigenschaften: Kalzium ist ein weiches Metall von etwas grösserer Härte als Blei und dem spez. Gew. 1,55. Es schmilzt bei 780°. An feuchter Luft bedeckt es sich rasch mit Kalziumhydroxyd und -karbonat. Zersetzt, wenn es in kompakter Form vorliegt, Wasser nur langsam.

Kalziumhydrid, CaH_2.

Kalziumhydrür.

Reines, kristallisiertes Kalzium wird nach Moissan[1]) in einem Nickelschiffchen in eine Glasröhre gestellt, durch die ein reiner und trockener Wasserstoffstrom streicht. Der Wasserstoff wird gereinigt, indem man ihn durch zwei Porzellanröhren schickt, die zur Rotglut erhitzt werden und von denen die eine mit Kupfer, die andere mit reinem Bor gefüllt ist. Er wird darauf durch geschmolzenes Aetzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Wenn die Röhre, welche das Nickelschiffchen enthält, durch einen raschen Wasserstoffstrom vollständig gefüllt ist, verschliesst man das Ende der Röhre und hält den Wasserstoff unter einem Druck von 30 bis 40 cm Quecksilber. Man erhitzt dann die Röhre mit dem Schiffchen langsam. Sobald das Kalzium dunkle Rotglut erreicht hat, entzündet es sich im Wasserstoff und absorbiert rasch das Gas, indem es eine weisse Substanz (Kalziumhydrid) liefert.

Wenn man mit 1 oder 2 g Kalzium arbeitet, kann man diese Operation in einem Glasrohr ausführen. Bei der starken Wärmeentwicklung reduziert das Metall jedoch das Glas etwas, so dass an einigen Punkten infolge der Bildung von freiem Silizium Schwarzfärbung auftritt.

Enthält der Wasserstoff Stickstoff, so wird das Reaktionsprodukt gelbgrau und liefert bei seiner Zersetzung mit Wasser auch Ammoniak.

Eigenschaften: Weisse Masse mit kristallinischem Bruch. Es zersetzt Wasser heftiger als metallisches Kalzium, so dass sich der entstehende Wasserstoff zuweilen entzündet.

Kalziumhydroxyd, $Ca(OH)_2$.

Kalkhydrat, gelöschter Kalk.

Kalziumhydroxyd wird erhalten durch Fällung einer konzentrierten Lösung eines Kalziumsalzes mit starker Alkalilauge, oder durch Löschen von gebranntem Kalk. Letztere Operation führt man in der Weise aus, dass man 1 Teil Kalziumoxyd mit $^1/_2$ Teil Wasser besprengt. Die Reaktion findet unter sehr lebhafter Wärmeentwicklung statt.

Reines Kalkwasser wird nach dem Arzneibuch so dargestellt, dass man 1 Teil gebrannten Kalk langsam mit 4 Teilen Wasser löscht und unter Umrühren mit 50 Teilen Wasser mischt. Nach einigen Stunden giesst man die Flüssigkeit fort und vermischt mit weiteren 50 ccm Wasser. Man lässt, um konzentriertes Kalkwasser zu erhalten, die Suspension 1—2 Tage unter öfterem Umschütteln stehen und filtriert dann.

Kalkmilch erhält man durch Verdünnen von Kalkbrei.

---

[1]) Compt. rend. **127** (1898) 29.

1000 Teile Wasser lösen nach Lamy n Teile CaO:

Temperatur	n Teile Kalk (CaO) aus		
	Nitrat	Marmor	Hydrat
0°	1,362	1,381	1,430
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,344
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

Löslichkeit in Wasser nach Maben:

Temperatur	Teile Wasser auf 1 T. CaO	Teile CaO auf 100 T. Wasser
0°	759	0,131
10	770	0,129
20	791	0,126
30	862	0,116
40	932	0,107
50	1019	0,098
60	1136	0,088
70	1235	0,080
80	1362	0,073
90	1579	0,063
100	1650	0,060

Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk bei 15° (Lunge und Blattner).

Grad Baumé	Gew. von 1 l Kalkmilch in g	g CaO in 1 l	CaO Gew.Proz.	Grad Baumé	Gew. von 1 l Kalkmilch in g	g CaO in 1 l	CaO Gew.Proz.
1	1007	7,5	0,745	16	1125	159	14,13
2	1014	16,5	1,64	17	1134	170	15,00
3	1022	26	2,54	18	1142	181	15,85
4	1029	36	3,54	19	1152	193	16,75
5	1037	46	4,43	20	1162	206	17,72
6	1045	56	5,36	21	1171	218	18,61
7	1052	65	6,18	22	1180	229	19,40
8	1060	75	7,08	23	1190	242	20,34
9	1067	84	7,87	24	1200	255	21,25
10	1075	94	8,74	25	1210	268	22,15
11	1083	104	9,60	26	1220	281	23,03
12	1091	115	10,54	27	1231	295	23,96
13	1100	126	11,45	28	1241	309	24,90
14	1108	137	12,35	29	1252	324	25,87
15	1116	148	13,26	30	1263	339	26,84

Die Aufbewahrung des Kalziumhydroxydes muss, wegen der Begierde desselben, Kohlensäure aufzunehmen, in gut verkorkten Glasflaschen geschehen. (Glasstopfen inkrustieren und schliessen dann nicht mehr dicht.)

Eigenschaften: Zartes weisses Pulver, das bei gelindem Glühen sein Wasser abgibt ohne zu schmelzen. Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an. Wenig löslich in Wasser, in der Kälte reichlicher als bei Siedetemperatur.

Kalziumoxyd, CaO.

Kalk, Gebrannter Kalk, Aetzkalk, Calcaria usta, Calcium oxydatum.

Aetzkalk wird technisch dargestellt aus Kalkstein (gewöhnlicher gebrannter Kalk, unreinste Sorte), aus Marmor (Calcium oxydatum e marmore) und aus isländischem Doppelspat (reinste Sorte).

Will man Kalziumoxyd präparativ darstellen, so glüht man in einem irdenen Tiegel, dessen Boden durchbohrt ist (damit die Luft durchstreichen und die gebildete Kohlensäure wegführen kann), Marmor oder isländischen Doppelspat. Ob diese Karbonate völlig von Kohlensäure befreit sind, erkennt man beim Zerbrechen: Im Innern darf kein kristallinischer Kern mehr sein.

Ganz reines, kristallinisches Kalziumoxyd erhält man durch starkes Glühen von reinem Kalziumnitrat, das man in Mengen von 15—20 g in Porzellantiegel bringt[1]).

Eigenschaften: Das aus Kalziumkarbonat bereitete Kalziumoxyd bildet eine vollkommen weisse, erdige Masse; das Kalziumoxyd aus Nitrat bildet durchsichtige, kleine Würfel, die dem Einfluss von Wasser und Kohlensäure weniger ausgesetzt sind. Das reine Kalziumoxyd ist fast unschmelzbar, das unreine (mit Gehalt an Eisen. Mangan, Aluminium, Alkali) nicht feuerbeständig. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und gibt unter beträchtlicher Volumvermehrung Kalziumhydroxyd.

Prüfung[2]).

Calcium oxydatum (Calcaria usta) e marmore. 5 g müssen, mit 4 ccm Wasser gelöscht, einen dicken Brei geben, der sich in verdünnter Salzsäure (unter Zurücklassung von nur wenig Sand) ohne erhebliches Aufbrausen lösen muss. Ein Teil der Lösung wird mit Ammoniak übersättigt; es darf nur ein geringer Niederschlag von Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd entstehen. Der andere Teil der Lösung wird mit Bariumchlorid versetzt; es darf nur eine Trübung entstehen.

[1]) S. a. Z. anorg. Chem. **36** (1903) 317.
[2]) Bender, Anl. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893.

Kalkwasser.

Aqua calcariae, Aqua calcis, Calcaria soluta.

1 Teil guter gebrannter Kalk wird mit 1 Teil Wasser befeuchtet und das nach dem Zerfallen resultierende feine Pulver mit 50 Teilen gewöhnlichen Wassers in einem Gefässe zu einer gleichmässigen Masse angerührt. Nach einiger Zeit giesst man die klare Flüssigkeit möglichst vollständig vom Bodensatze ab, rührt denselben von neuem mit 50 Teilen Wasser zu einer gleichmässigen Milch an, giesst letztere in eine verschliessbare Flasche, schüttelt wiederholt um, und stellt dieselbe zur vollständigen Klärung beiseite. Nach 12—24 Stunden kann man dann die klare Flüssigkeit abgiessen und eventuell filtrieren. Die zuerst erhaltene Lösung des Kalziumhydroxydes enthält bisweilen kleine Mengen von Kaliumhydroxyd.

Eigenschaften: Klare farblose Flüssigkeit. Sie enthält $^1/_{300}$ bis $^1/_{800}$ Kalziumhydroxyd gelöst. Beim Erwärmen erleidet sie eine Trübung, indem sich ein Teil des in warmem Wasser weniger löslichen Kalziumhydroxydes ausscheidet. Beim Erkalten verschwindet diese Trübung allmählich wieder. An der Luft überzieht sich das Kalkwasser mit einer Decke von Kalziumkarbonat.

Kalziumsuperoxyd.

Kalziumdioxyd.

I. Hydratisch, $CaO_2 \cdot 8H_2O$.

Nach W. Nottebohm[1]) werden 55 g kristallisiertes Kalziumchlorid in 25 ccm Wasser gelöst und 250 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Nun lässt man unter Eiskühlung aus einem Tropftrichter eine Mischung von 37 ccm 25proz. Ammoniak und 500 ccm Wasser zufliessen. Will man gut ausgebildete Kristalle erhalten, so ist beim Zutropfen des Ammoniaks und auch nachher jedes Rühren zu vermeiden. Beginnt in einem Eisschrank die Kristallisation auch nach einigen Stunden noch nicht, so wird dieselbe durch Reiben an der Wand des Gefässes mit einem Glasstabe sofort eingeleitet. Der kristallinische Niederschlag wird abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether im Exsikkator über Natriumhydroxyd getrocknet.

Eigenschaften: Glänzende, perlmutterartige Schuppen, in verschlossenen Flaschen unbegrenzt haltbar; verliert bei Temperaturen von über 60° das Kristallwasser.

[1]) Nach einer Privatmitteilung; s. a. Z. anorg. Chem. **89** (1914) 405.

II. Wasserfrei, CaO_2.

1. Zu einer Lösung von 55 g kristallisiertem Kalziumchlorid in 25 ccm Wasser setzt man 250 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd hinzu; die Fällung wird durch Zusatz von 37 ccm 25proz. Ammoniak bei 15—25° vorgenommen. Der feine, kristallinische Niederschlag wird abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether im Exsikkator oder bei etwa 100° getrocknet.

2. Kalziumsuperoxydhydrat wird auf 100—220° erhitzt. Es bleibt das wasserfreie Kalziumdioxyd zurück.

Eigenschaften: Kalziumsuperoxyd ist ein gelbliches Pulver; beim Erhitzen auf über 100—220° nimmt es ohne chemische Veränderung ein rein weisses Aussehen an. Ueber 220° tritt Zersetzung ein. Das nach 1. dargestellte Produkt verpufft bei schnellem Erhitzen auf 275° explosionsartig unter plötzlicher Abgabe des gesamten Sauerstoffes.

Kalziumnitrid, Ca_3N_2.

Man bringt nach Moissan[1]) zur Darstellung von Kalziumnitrid reines, blankes Kalzium in einem Nickelschiffchen in eine Nickelröhre und lässt durch den Apparat einen Strom von reinem, trockenem Stickstoff streichen. Man erhitzt die Nickelröhre nun mittels eines Gebläses. Es bildet sich dann unter sehr lebhafter Stickstoffabsorption das Nitrid. Nach zwei Stunden (oder weniger) ist die Umsetzung beendet.

Eigenschaften: Kalziumnitrid bildet eine bronzefarbene Masse, die aus mikroskopischen, durchsichtigen, gelbbraunen Kristallen besteht. Es wird von Wasser unter Bildung von Kalziumhydroxyd und Ammoniak zersetzt. Absoluter Alkohol wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein.

Kalziumnitrit, $Ca(NO_2)_2 \cdot H_2O$.

Zur Darstellung von Kalziumnitrit setzt man nach Vogel[2]) die lauwarme Lösung von 60 g reinem Natriumnitrit in 200 ccm Wasser mit 140 g Silbernitrat in 250 ccm Wasser um, filtriert das gebildete Silbernitrit ab, wäscht es aus und digeriert es einige Zeit unter Zusatz von fein gesiebtem Seesand, den man vorher zur Reinigung mit Salzsäure auskocht und in einer Platinschale glüht, mit weniger als der berechneten Menge Kalziumchloridlösung, wobei man mittels eines Pistills die Masse fein zerreibt. Wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Versetzen mit Silbernitratlösung keine Chlorreaktion mehr zeigt, filtriert man ab, dampft die Flüssigkeit zur Trockene, löst den Rückstand in wenig Wasser und

[1]) Compt. rend. **127** (1898) 497.

[2]) Z. anorg. Chem. **35** (1903) 393.

filtriert. Die Lösung wird im Vakuumexsikkator zur Kristallisation gebracht.

Eigenschaften: Säulenförmige Kristalle, die bereits bei 40° einen Teil ihres Kristallwassers verlieren und bei 100° wasserfrei werden. Sehr zerfliesslich. 100 ccm der gesättigten wässerigen Lösung enthalten bei 20,9° 111,6 g des hydratischen Salzes; 100 ccm 90proz. Alkohol enthalten bei 20° 39 g des Salzes, 100 ccm absoluter Alkohol unter gleichen Umständen 1,1 g.

Kalziumnitrat, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Kalksalpeter, Mauersalpeter, Norgesalpeter.

Kalziumnitrat ist ein Produkt der Grosstechnik. Wasserfrei lässt es sich aus dem hydratischen Salz erhalten durch längeres Erhitzen auf 130°.

Eigenschaften: Das hydratische Salz bildet durchsichtige prismatische Kristalle, die an der Luft zerfliessen. Die wasserfreie Verbindung stellt eine weisse Masse dar, die beim Erhitzen nicht in Nitrit, sondern in Oxyd übergeht. Die bei 18° gesättigte Lösung enthält 54,8% $Ca(NO_3)_2$.

Spez. Gew. von Lösungen verschiedener Konzentration bei 17,5°:

% $Ca(NO_3)_2$	1	5	10	15	20	25	30	35
Spez. Gew.	1,009	1,045	1,086	1,129	1,174	1,222	1,272	1,328

% $Ca(NO_3)_2$	40	45	50	55	60
Spez. Gew.	1,385	1,447	1,515	1,587	1,666

Kalziumchlorid.

Chlorkalzium, Calcium chloratum.

I. Hydratisch, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Kalziumchlorid ist ein billiges, technisches Produkt, das man präparativ höchstens aus den Rückständen von der Darstellung der Kohlensäure aus Marmor herstellt. Um dabei aus dem unreinen Material ein brauchbares Produkt zu erhalten, verfährt man nach Bender[1]) folgendermassen: Man fügt zu der dem Kippschen Apparat entnommenen Chlorkalziumlösung Kalziumkarbonat, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert; hierauf wird (zur Oxydation des Ferrochlorides) mit Chlorwasser und dann mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Die Flüssigkeit wird einige Zeit digeriert, dann filtriert oder koliert, genau neutralisiert und zur Kristallisation eingedampft.

[1]) Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893.

II. Wasserfrei, $CaCl_2$.

Poröses Chlorkalzium.

Um aus dem kristallisierten Chlorkalzium ein wasserfreies, poröses Produkt zu erhalten, erhitzt man dasselbe auf 200°, bis es sich in eine poröse weisse Masse verwandelt hat.

Eigenschaften: Das Hexahydrat bildet grosse hexagonale, sechsseitige Säulen, die bei 29° schmelzen; in der Hitze geht das Salz zunächst in ein Hydrat mit 4, dann mit 2 Mol. Kristallwasser über. Verliert beim Glühen etwas Salzsäure, weshalb das kalzinierte Chlorkalzium alkalisch reagiert.

Das wasserfreie (kalzinierte) Chlorkalzium bildet eine weisse, dichte Masse von kristallinisch körnigem Gefüge. Es absorbiert begierig Feuchtigkeit und zerfliesst an feuchter Luft.

100 Teile Wasser lösen[1])

bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
	49,6	54	60	66	74	82	93	104	110

50°	60°	70°	80°	90°	95°	99°	
120	129	136	142	147	151	154	Teile $CaCl_2$.

Infolge der Dickflüssigkeit der konzentrierten Lösungen sind diese Werte aber nicht sehr genau.

Auch in Alkohol und Azeton löslich.

Prüfung.

Schwermetalle und Schwefelsäure. Die Lösung des kristallisierten Chlorkalziums in Wasser (1:5) muss klar und neutral sein; sowohl mit Schwefelammonium als (in anderer Probe) mit Schwefelwasserstoff und verdünnter Salzsäure darf kein Niederschlag entstehen. Die Lösung 1:20 darf auf Zusatz von Bariumchlorid und einigen Tropfen Salzsäure innerhalb mehrerer Stunden keine Trübung geben.

Ammoniak. 2 g des Salzes werden mit Natronlauge gekocht; es darf sich kein Ammoniak (durch feuchtes Kurkumapapier zu erkennen) entwickeln.

Baryt. Die Lösung 1:20 darf, nach Zusatz von Gipswasser, bei längerem Stehen keine Veränderung zeigen.

Verschiedene fremde Salze. Das Salz muss in absolutem Alkohol im Verhältnis 1:10 völlig löslich sein.

---

[1]) Mulder, Scheikand. Verhandel. Rotterdam **1864**, 105.

Chlorkalk, $Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2$ oder $Ca{OCl \atop Cl}$.

Bleichkalk, Calcaria chlorata, Calcium hypochlorosum.

Die Darstellung von Chlorkalk geschieht nur fabrikmässig.

Eigenschaften: Weisses oder weissliches Pulver von chlorähnlichem Geruch nach unterchloriger Säure; in Wasser nur teilweise löslich. Durch Wärme und durch Einwirkung von direktem Sonnenlicht erleidet Chlorkalk unter Abgabe von Sauerstoff und Chlor Zersetzung, weshalb er an einem kühlen, vor Licht möglichst geschützten Ort aufzubewahren ist.

Prüfung[1]).

5,5 g Chlorkalk (eine aus der Mitte des Vorrates entnommene Durchschnittsprobe) werden in einer Reibschale mit Wasser zerrieben und in einem Messkolben auf 500 ccm verdünnt. 50 ccm dieser Lösung werden mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure (25proz.) angesäuert. Die klare rotbraune Lösung soll zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 35,2 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung erfordern, entsprechend 25% wirksamem Chlor.

Kalziumsulfid, CaS.

Schwefelkalzium.

Das gewöhnliche Kalziumsulfid des Handels erhält man, wenn man in einem hessischen Tiegel gebrannten Gips mit $^1/_3$ seines Gewichtes Kohle im Rössler-Ofen lebhaft glüht.

Ueber die Darstellung von phosphoreszierendem Kalziumsulfid siehe unter „Leuchtsteine".

Eigenschaften: Weissgelbliche, undurchsichtige, geruchlose Masse. Löslich in 500 Teilen Wasser; bei Anwendung geringerer Mengen geht Kalziumsulfhydrat in Lösung und Kalziumhydroxyd bleibt ungelöst zurück.

Kalziumhydrosulfit, $CaS_2O_4 \cdot 1\,^1/_2 H_2O$.

Unterschwefligsaures Kalzium.

Das schwer lösliche Kalziumsalz der unterschwefligen Säure wird dargestellt nach Bazlen[2]) aus Natriumhydrosulfitlösungen durch Versetzen mit Chlorkalziumlösung, oder, da in der Lösung etwa vorhandenes Sulfit hierbei als Kalziumsulfit mit ausfällt, durch Aussalzen von neutralen oder alkalischen, technischen Natriumhydrosulfitlösungen, Auf-

---

[1]) Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) 88.

[2]) Ber. **38** (1905) 1059.

lösen des ausgeschiedenen Natriumsalzes unter Luftabschluss in Wasser und Versetzen dieser Lösung mit Chlorkalziumlösung. Das Kalziumsalz scheidet sich dabei als schwer lösliches Salz aus.

Eigenschaften: Feine farblose Nadeln, die das Kristallwasser bei 120° noch nicht vollständig verlieren. Schwer löslich in Wasser.

Kalziumsulfat.

Gips, Calcium sulfuricum.

I. Hydratisch, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Der in der Natur vorkommende Gips enthält 2 Mol. Kristallwasser; das wasserfreie Mineral heisst Anhydrit.

Reines Dihydrat erhält man durch Fällen einer 20proz. Chlorkalziumlösung mit 20proz. Schwefelsäure. Man lässt die Flüssigkeit einige Stunden stehen, dekantiert einige Male mit wenig reinem Wasser, filtriert, wäscht mit Alkohol aus und trocknet unter Umrühren kurze Zeit auf dem Wasserbade.

II. Entwässert.

Man unterscheidet beim technischen entwässerten Gips zwischen Stuckgips und Estrichgips. Der gewöhnliche, rasch erhärtende Gips (Stuckgips) stellt das Halbhydrat $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ dar und wird erhalten durch Entwässern des Dihydrates bei 120—130° („Gipskochen"). Bei höherer Erhitzung entsteht der anhydrische, langsam erhärtende Gips (Estrichgips).

Das Halbhydrat kann auch auf rein chemischem Weg nach H. und W. Biltz[1]) in folgender Weise erhalten werden: 20 g des gefällten, hydratischen Kalziumsulfates (siehe unter I) werden mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) zu einem dicken Brei gemischt und auf siedendem Wasserbade unter gelegentlichem Umschwenken erhitzt. Man verfolgt die Umwandlung, indem man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Mischung herausnimmt und zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskop betrachtet. Nach etwa 10 Minuten sind die feinen, zugespitzten Nadeln des Dihydrates verschwunden und derbe Prismen mit rechteckigem Umriss entstanden; gleichzeitig ist der Brei dünnflüssig geworden. Nach ${}^1/_2$ Stunde kühlt man ab, lässt absetzen, giesst die Flüssigkeit möglichst ab, schwenkt den Rückstand mit etwas halbverdünntem Alkohol um und saugt sofort ab. Der Rückstand wird mit Alkohol gewaschen und im Wasserdampftrockenschrank getrocknet. Das so gewonnene Halbhydrat erhärtet mit Wasser langsamer als käuflicher Gips, da es verhältnismässig grosskristallinisch ist.

[1]) Uebungsbeispiele.

Eigenschaften: Das Dihydrat findet sich in der Natur als Gips und Alabaster. Das durch Fällung dargestellte bildet mikroskopische feine, zugespitzte Nadeln.

1 Teil des Salzes löst sich

bei	0°	18°	24°	32°	38°	41°	53°	72°	86°	99°
in	415	386	378	371	368	370	375	391	417	457 Teilen Wasser.

Auf wasserfreies Kalziumsulfat ($CaSO_4$) berechnet, enthalten wässerige gesättigte Lösungen also 1 Teil $CaSO_4$

bei	0°	18°	24°	32°	38°	41°	53°	72°	86°	99°
in	525	488	479	470	466	468	474	495	528	571 Teilen Wasser.

Der durch Brennen entwässerte Gips bildet gemahlen ein weisses, trockenes, amorphes Pulver, das an der Luft nur sehr langsam Wasser anzieht.

Kalziumphosphid, Ca_3P_2.

Phosphorkalzium.

Kalziumphosphid lässt sich nach Moissan[1]) in folgender Weise erhalten: In das Ende einer einseitig zugeschmolzenen Röhre aus böhmischem Glas bringt man ziemlich viel ganz trockenen roten Phosphor. Man schiebt dann ein Porzellanschiffchen, welches klein kristallisiertes Kalzium enthält, in die Röhre, so dass es neben den Phosphor zu liegen kommt und evakuiert die Röhre. Nun wird der Apparat zur dunklen Rotglut erhitzt. Es streicht der Phosphordampf über das Kalzium und verbindet sich unter Aufleuchten mit demselben. In kurzer Zeit ist das Metall vollständig in Phosphid verwandelt.

Eigenschaften: Kalziumphosphid bildet eine amorphe, braunrote, dem Kalziumnitrid ähnliche Masse. Es ist sehr schwer schmelzbar. In Pulverform reagiert es mit Wasser heftig unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff. Alkohol, Aether, Benzol und Terpentinöl reagieren bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit dem Phosphid.

---

[1]) Compt. rend. **128** (1899) 789; s. a. **148** (1909) 167.

Kalziumhypophosphit, $Ca(H_2PO_2)_2$.

Unterphosphorigsaures Kalzium, Calcium hypophosphorosum.

Zur Darstellung von Kalziumhypophosphit trägt man in siedende Kalkmilch gelben Phosphor in kleinen Anteilen ein und kocht unter einem Abzug so lange, bis der Geruch nach Phosphorwasserstoff abgenommen hat und der Phosphor verschwunden ist; das verdampfende Wasser ist zu ersetzen. Das Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure und mässiges Erwärmen vom überschüssigem Kalk befreit, noch einmal filtriert und dann zur Kristallisation verdunstet.

Eigenschaften: Dünne, durchsichtige, biegsame Blättchen. Beim Erhitzen in einer Retorte auf Glühhitze tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Wasser, Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, etwas Phosphor und Hinterlassung eines rötlichen Gemisches von Kalziumpyrophosphat, Kalziummetaphosphat und freiem Phosphor. Das Salz ist löslich in 6 Teilen kaltem Wasser, nicht viel reichlicher in der Wärme; unlöslich in absolutem Alkohol.

Kalziumphosphat.

I. Sekundäres Phosphat, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Nach dem Arzneibuch[1]) werden 20 Teile Kalziumkarbonat mit 50 Teilen Salzsäure und 50 Teilen Wasser übergossen und, sobald die Einwirkung in der Kälte aufgehört hat, damit erwärmt. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird zur Entfernung etwa vorhandenen Eisens mit Chlorwasser im Ueberschuss vermischt. Hierauf erwärmt man, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, und lässt $^1/_2$ Stunde bei 35—40° mit 1 Teil Kalziumhydroxyd stehen. Der filtrierten, mit 1 Teil Phosphorsäure angesäuerten Chlorkalziumlösung wird nach dem Erkalten eine filtrierte Lösung von 61 Teilen Natriumphosphat in 300 Teilen warmem Wasser, die bis auf 20—25° abgekühlt ist, nach und nach unter Umrühren zugesetzt. Hierauf wird das Ganze so lange umgerührt, bis der entstandene Niederschlag kristallinisch geworden ist. Der Niederschlag wird auf einem angefeuchteten, leinenen Tuch gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis eine Probe der Waschflüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitratlösung nur noch eine schwache Opaleszenz zeigt. Nach vollständigem Abtropfen wird der Niederschlag stark ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften: Weisses, zartes, kristallinisches Pulver, das sein Kristallwasser erst oberhalb 100° verliert. In Wasser sehr wenig löslich.

[1]) Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) 92.

II. Tertiäres Phosphat, $Ca_3(PO_4)_2$.

Zur Darstellung von tertiärem Kalziumphosphat löst man sekundäres Salz (1 Mol.) in wenig überschüssiger verdünnter Salzsäure, versetzt mit Chlorkalzium (1 Mol.) und fällt durch Zusatz von überschüssigem wässerigen Ammoniak, das man durch Zusatz von Kalkmilch kohlensäurefrei gemacht und filtriert hat.

Eigenschaften: Amorpher Niederschlag, der nach dem Glühen erdig wird. Er schmilzt erst bei starker Glühhitze zu einer porzellanartigen Masse. Sehr wenig löslich in Wasser.

Kalziumkarbid, CaC_2.

Kalziumkarbid ist ein Produkt der Grosstechnik, dessen präparative Darstellung im kleinen unrentabel ist.

Eigenschaften: Das gewöhnliche Kalziumkarbid des Handels ist ein durch Kohle grau oder durch Eisengehalt braun gefärbtes Produkt; ganz reines Karbid ist farblos. Mit Wasser reagiert es lebhaft unter Bildung von Azetylen und Kalziumhydroxyd; der dabei auftretende eigentümliche Geruch rührt von gasförmigen Verunreinigungen des Azetylens her (über die Reinigung des Azetylens siehe im organischen Teil). An der Luft zerfällt das Karbid allmählich zu Kalziumhydroxyd durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit.

Kalziumpermanganat, $CaMnO_4 \cdot 5H_2O$.

Calcium permanganicum.

Kalziumpermanganat ist ein Produkt der Grosstechnik[1]). Im kleinen geht man von Silberpermanganat aus und versetzt dieses mit der berechneten Menge Kalziumchlorid. Die Lösung liefert beim Verdunsten über konzentrierter Schwefelsäure eine kristallinische Masse.

Eigenschaften: Kalziumpermanganat zeichnet sich durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser aus. Die kalt gesättigte Lösung besitzt das spez. Gew. 1,8. Leitfähigkeit in wässeriger Lösung[2]):

v	μ_1	μ_2	μ
64	96,35	98,07	97,21
128	100,8	102,0	101,4
256	104,2	105,6	104,9
512	108,0	109,7	108,8
1024	111,2	112,3	111,7

[1]) S. a. D. R.-P. 145368, Chem. Fabrik Griesheim—Elektron.

[2]) E. Franke, Z. physik. Chem. 16 (1895) 476.

Kalziumwolframat, $CaWoO_4$.

Wolframsaures Kalzium.

Man gibt zu einer Lösung von kristallisiertem Kalziumchlorid in Wasser berechnete Mengen reines Natriumwolframat bis zur vollständigen Abscheidung hinzu. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller im Trockenkasten bei etwa 100° getrocknet.

Eigenschaften: Weisses Pulver, in etwa 500 Teilen Wasser von + 15° löslich. Kochende Kalilauge entzieht dem Kalziumwolframat Wolframsäureanhydrid.

Strontium, Sr.

1. Die Darstellung von metallischem Strontium kann nach Bunsen und Matthiessen [1]) in folgender Weise durch Elektrolyse von Strontiumchlorid ausgeführt werden: Man füllt einen kleinen Tiegel und eine vorher ausgeglühte kleine Tonzelle mit völlig wasserfreiem, etwas Salmiak enthaltendem Strontiumchlorid in der Weise, dass das Niveau in der Tonzelle bedeutend höher steht als im Tiegel. Die Anode bildet ein Eisenblechzylinder, der die Tonzelle umgibt. Als Kathode dient ein nicht bis zum Boden der Tonzelle reichender dicker Eisendraht, der mit einem irdenen Pfeifenstiel umgeben ist. Am unteren Ende des Pfeifenstieles ragt nur 2 mm weit in die Schmelze ein feiner, eiserner Klavierdraht, der mit dem dickeren Draht verbunden ist. Als Stromquelle dienen 4—6 Kohle-Zink-Elemente. Während der Elektrolyse wird das Salz im Schmelzfluss erhalten; da das reduzierte Metall aber nach seiner Abscheidung an die Oberfläche steigt und verbrennt, so reguliert man während des Versuches die Erhitzung so, dass sich auf dem flüssigen Inhalt der Tonzelle eine erstarrte Kruste bildet, unter der das Metall sich zu einem Regulus sammeln kann, der nicht verbrennt und auch nicht mit dem Porzellan der Tonzelle in Berührung kommt. Nach etwa 1 Stunde unterbricht man den Versuch, zieht die Tonzelle aus der Schmelze heraus, lässt erkalten, trennt das Strontiummetall mechanisch von dem Salz und reinigt es noch durch Waschen mit absolutem Alkohol.

2. Nach Güntz und Galliot [2]) erhält man vollkommen reines Strontium durch Erhitzen eines molekularen Gemenges von Strontium-

[1]) Ann. **94** (1855) 111.

[2]) Compt. rend. **151** (1910) 813.

oxyd mit Aluminium auf 1000—1050° im luftleeren Raume des Güntzschen Apparates (S. 431). Ein Gemenge von 30 g Strontiumoxyd und 5 bis 6 g Aluminumgries liefert bei 4stündigem Erhitzen 10—16 g Strontiummetall, welches auf dem polierten Stahlrohr sich abscheidet und aus einem oft 2—3 cm langen, silberweissen, kristallinischen, strahligen Gefüge besteht. Die Destillation verläuft rasch und glatt. Zur vollständigen Reinigung genügt nach Dafert und Miklauz[1]) eine Wiederholung der Destillation im Vakuum. Da metallisches Strontium weicher als Kalziummetall ist und darum kein so leichtes Zerkleinern in der Reibschale gestattet, so empfiehlt es sich, die Destillation so einzurichten, dass sich das Stahlrohr mit nicht mehr als einer 2—3 mm dicken Schicht von Strontium bedeckt. Diese dünne Schicht zerfällt beim Drücken leicht in kleinere, aus verfilzten Kristallen bestehende Splitter. Das auf diese Weise dargestellte Strontium ist silberweiss, wird an der Luft rasch matt und läuft gelblichbraun an.

Eigenschaften: Das nach 1. erhaltene Metall ist gelblich, das nach dem 2. Verfahren erhaltene silberweiss und sehr duktil. Es besitzt das spez. Gew. 2,5 und den Schmp. 800°. Es reagiert lebhaft mit Wasser, reagiert verhältnismässig leicht mit Stickstoff, mit dem es sich schon bei 380° verbindet.

Strontiumamalgam.

Strontiumamalgam erhält man leicht durch Elektrolyse einer konzentrierten wässerigen Strontiumchloridlösung unter Anwendung von Quecksilber als Kathode. Um ein reiches Amalgam darzustellen, ist es nach Kerp und Böttger[2]) nötig, den Elektrolyt etwa alle halbe Stunden zu erneuern. Bei Anwendung eines Stromes von 5 Amp. und 8 Volt ist praktisch die Höchstkonzentration nach 4 Stunden erreicht, indem dann die schon während der Elektrolyse an der Kathode auftretende Wasserstoffentwicklung sehr viel stärker wird. Das Amalgam bildet dann einen zähen Brei, der rasch mit Wasser abgespült und durch sorgfältiges Abtupfen mit Fliesspapier so gut als möglich getrocknet wird. Die Aufbewahrung geschieht in gut schliessenden, möglichst voll gefüllten Gläsern.

Eigenschaften: Das nach obigem Verfahren dargestellte Amalgam bildet einen zähen Brei aus dicht verfilzten, weichen Nädelchen und flüssigem Amalgam. Es oxydiert sich ungemein leicht an der Luft, indem es sich mit einer grauschwarzen Haut überzieht. Mit Wasser reagiert es

[1]) Monatsh. f. Chemie **34** (1913) 1697.
[2]) Z. anorg. Chem. **17** (1898) 305.

nicht sehr lebhaft. Es ist nicht lange haltbar, sondern zerfällt allmählich unter Abscheidung von Quecksilber in schwarze, voluminöse Klumpen, welche aus einem Gemenge von Strontiumhydroxyd, Strontiumkarbonat und Quecksilberoxydul bestehen.

Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2$.

Strontiumhydrat.

I. Hydratisch, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

1. Man fällt eine konzentrierte Lösung von Strontiumchlorid oder -nitrat mittels Natronlauge.

2. Aus Cölestin lässt sich Strontiumhydroxyd nach Bender[1]) folgendermassen darstellen: Man mischt 150 g fein gepulverten Cölestin mit 50 g Holzkohlepulver, drückt die Mischung in einem Tiegel fest zusammen und bringt darüber eine Schicht Kohlepulver. Der Tiegel wird mit einem gut passenden, eisernen Deckel mit umgebogenem Rand verschlossen und im Rösslerschen Gasofen eine Stunde bis zur Weissglut erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt muss sich in verdünnter Salzsäure bis auf einen kleinen Kohlerückstand lösen. (Man nehme erst eine Probe.) Man suspendiert die Masse in einer Porzellanschale in 1 Liter Wasser, erhitzt zum Sieden und trägt so lange Kupferhammerschlag (CuO) ein, bis eine abfiltrierte Probe mit Bleiazetatlösung nicht mehr eine braunschwarze Fällung gibt; es sind dazu etwa 100—150 g Kupferhammerschlag nötig. (Der Kupferhammerschlag wird erst mit Salpetersäure befeuchtet und dann geglüht.) Hierauf wird die heisse Flüssigkeit in ein Becherglas filtriert, der Rückstand mit 100 ccm Wasser ausgekocht und das Gesamtfiltrat gut verschlossen der Kristallisation überlassen.

Nach 24 Stunden giesst man die Lauge von den Kristallen ab, trocknet diese schnell auf einem Tonteller und bringt sie in ein paraffiniertes, gut verschliessbares Gefäss. Die Mutterlauge wird zur zweiten Kristallisation auf 300 ccm eingedampft.

II. Wasserfrei, $Sr(OH)_2$.

Bei gelindem Glühen des Oktohydrates hinterbleibt die wasserfreie Verbindung als wasserhelle, dünne Flüssigkeit, welche zu einer grauweissen Masse erstarrt.

Eigenschaften: Das Oktohydrat bildet durchsichtige Kristalle des tetragonalen Systems, die ihr Kristallwasser oberhalb 100° langsam verlieren. An der Luft ziehen sie Kohlensäure an.

---

[1]) Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893.

Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen[1]):

100 Teile Lösung enthalten bei:

C°	Teile SrO	Teile $Sr(OH)_2 + 8H_2O$
0°	0,35	0,00
10°	0,48	1,23
15°	0,57	1,46
20°	0,68	1,74
30°	1,00	2,57
50°	2,13	5,46
70°	4,35	11,16
100°	18,60	47,71

Strontiumoxyd, SrO.

Strontium oxydatum.

Die Darstellung von Strontiumoxyd aus Strontiumnitrat geschieht ganz analog derjenigen von Bariumoxyd aus Bariumnitrat. (Siehe S. 453.)

Eigenschaften: Poröse, grauweisse, amorphe oder kristallinische Masse, die beim Befeuchten mit Wasser unter Wärmeentwicklung zerfällt und Hydroxyd liefert.

Strontiumsuperoxyd.

I. Hydratisch, $SrO_2 \cdot 8H_2O$.

Nach W. Nottebohm[2]) werden 55 g kristallisiertes Strontiumchlorid in 25 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung 250 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd zugefügt. Aus einem Tropftrichter lässt man dann langsam eine Mischung von 25 ccm 25proz. Ammoniak und 500 ccm Wasser einfliessen. Ohne umzurühren, wird die Lösung im Eisschrank der Kristallisation überlassen; es bilden sich glänzende Kristalle, die abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether über Natriumhydroxyd getrocknet werden.

II. Wasserfrei, SrO_2.

1. Man entwässert das oben hergestellte Oktohydrat, indem man über dasselbe in einem Rohre bei einer Temperatur von 100—280° kohlensäurefreie Luft leitet.

2. Nach W. Nottebohm löst man 10 g kristallisiertes Strontiumnitrat in 10 ccm 30proz. Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt auf 55°;

[1]) Z. für Rübenzuckerind. 7, 257.

[2]) Nach einer Privatmitteilung; s. a. Z. anorg. Chem. 89 (1914) 405.

dann gibt man 15 ccm 25proz. Ammoniak hinzu, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Aether aus.

Eigenschaften: Weisses Pulver, unbegrenzt haltbar, zersetzt sich beim Erhitzen über 280° in Strontiumoxyd und Sauerstoff.

Strontiumnitrit, $Sr(NO_2)_2 \cdot H_2O$.

Salpetrigsaures Strontium, Strontium nitrosum.

Die Darstellung von Strontiumnitrit geschieht nach Vogel[1]) durch Umsetzung von Silbernitrit mit Strontiumchlorid in der bei der Darstellung von Kalziumnitrit beschriebenen Weise (s. Seite 437). Das Filtrat vom Chlorsilber wird abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst, filtriert und noch einmal auf dem Wasserbade eingedampft. Die eben breiig werdende Masse wird mit Alkohol übergossen und auf einer Filterplatte abgesaugt. Nachdem man noch einige Male mit Alkohol ausgewaschen hat, saugt man ab und befreit das erhaltene Pulver im Trockenschrank bei 50° vom Alkohol.

Eigenschaften: Das nach obiger Methode dargestellte Nitrit bildet ein rein weisses, kristallinisches, seidenglänzendes Pulver, das in Wasser mit ganz schwacher Trübung leicht löslich ist.

Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$.

Salpetersaures Strontium, Strontium nitricum.

Strontiumnitrat erhält man durch Behandeln von Strontiumhydroxyd oder -karbonat mit Salpetersäure und Eindampfen auf dem Wasserbade.

Eigenschaften: Durchsichtige Oktaeder und Würfeloktaeder. Das Salz verknistert in der Hitze und schmilzt bei Rotglut unter Zersetzung in Nitrit und Oxyd. In Wasser leicht löslich. 100 Teile Wasser lösen

bei	5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
	47,3	54,9	70,8	87,6	91,3	92,6	94,0	95,6	97,2

90°	100°	107,9°	
99	101,1	102,9	Teile $Sr(NO_3)_2$.

Strontiumchlorid, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$.

Strontium chloratum.

Die Darstellung von Strontiumchlorid aus den wichtigsten strontiumhaltigen Mineralien geschieht nach Barthe und Falières[2]) in

[1]) Z. anorg. Chem. **35** (1903) 390.

[2]) Bull. Soc. Chim. (3) **7** (1892) 104.

folgender Weise: Man löst Strontianit ($SrCO_3$) oder durch Reduktion von Cölestin erhaltenes Sulfid (s. unter Strontiumhydroxyd) in der gerade notwendigen Menge verdünnter Salzsäure auf; zweckmässig ist es, nur soviel Salzsäure zu nehmen, dass etwas von dem Salz noch ungelöst bleibt. Die nach dem Absetzen erhaltene klare Flüssigkeit enthält ausser Strontium neben wenig Eisen und Aluminium noch Magnesium, Kalzium und Barium. Man fügt zur Entfernung des Eisens und Aluminiums einen geringen Ueberschuss Ammoniak hinzu, filtriert und versetzt mit überschüssiger Schwefelsäure. Der aus den Sulfaten von Strontium, Barium und Kalzium bestehende Niederschlag wird durch Dekantieren mit Wasser, das 1—2% Schwefelsäure enthält, dann mit reinem Wasser sehr oft gewaschen, bis alles Magnesium und Kalzium entfernt ist; hierauf wird er mit einer Lösung (1:10) von Ammonium- und Kaliumkarbonat 2 Tage unter häufigem Umrühren in der Kälte digeriert, dann durch Dekantieren mit Wasser wiederholt gewaschen. Das erhaltene Gemisch von Karbonat und Sulfat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche das Strontiumkarbonat, mit wenig Barium verunreinigt, löst. Man dekantiert die klare Flüssigkeit, lässt mindestens 24 Stunden stehen, filtriert durch ein mit Salzsäure befeuchtetes Filter und versetzt die ganz klare Flüssigkeit auf je 1 Liter mit 200 g Salzsäure (spez. Gew. 1,17). Dann werden 2—3 g gefälltes Strontiumsulfat zugegeben, das barythaltig sein darf, worauf man mehrere Stunden unter häufigem Umrühren stehen lässt. In dem Maße, wie Strontiumsulfat in Lösung geht (in 1000 Teilen Flüssigkeit lösen sich etwa 2,5 Teile Strontiumsulfat), wird Barium als Sulfat gefällt und zwar völlig, da das Strontiumsulfat im Ueberschuss vorhanden ist. Man filtriert, dampft zur Trockene, nimmt den Rückstand mit dem dreifachen Gewicht Wasser auf, lässt die Lösung 24 Stunden stehen, filtriert nochmals und dampft zur Kristallisation ein. Das erhaltene Salz ist frei von Barium und Kalzium.

Eigenschaften: Lange, sechsseitige, hexagonale Nadeln, die an feuchter Luft allmählich zerfliessen. Leicht löslich in Wasser. 100 Teile Wasser lösen

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
	44,2	48,3	53,9	60	66,7	74,4	83,1	89,6	92,4

90°	100°	110°	118,8°	
96,2	101,9	109,1	116,4	Teile $SrCl_2$.

Barium, Ba.

Metallisches Barium lässt sich nach einer von Güntz[1]) ausgearbeiteten Methode durch Erhitzen von Bariumamalgam im Vakuum erhalten. Sehr störend ist dabei, dass Barium in der Hitze Porzellan derartig angreift, dass die Röhren regelmässig springen, wenn man sie nicht von innen mit einem dünnen Nickelblech auslegt, welches sie vor dem direkten Angriff schützt. Auch zurückrollende Quecksilbertropfen können Springen verursachen; dieselben sind daher durch vorgelegte Spiralen von Nickeldraht mechanisch fernzuhalten. Die besten Resultate erhält man, wenn man folgendermassen verfährt: 3proz. Bariumamalgam (s. unten) wird zuerst in einer gusseisernen Retorte bis auf etwa 10% angereichert; höhere Anreicherung unterbleibt, weil das Amalgam sonst porös und sehr oxydabel wird. 500—600 g dieses Amalgams werden alsdann in einem Eisenschiff in einer Wasserstoffatmosphäre, jedoch unter vermindertem Druck, bis auf 900° erhitzt, wobei lebhafte Zersetzung eintritt; sobald sich diese bemerkbar macht, wird das Erhitzen sofort unterbrochen. So erhält man ein Amalgam von etwa 65% Bariumgehalt. 100 g desselben erhitzt man sodann unter Anwendung eines elektrischen Widerstandsofens 2—3 Stunden in einem guten Vakuum auf 900°, schliesslich 1 Stunde auf 950°, wobei das Metall sich bereits merklich verflüchtigt. Das so erhaltene Barium enthält noch ein wenig Quecksilber und Eisen.

Nach Dafert und R. Miklauz lässt sich dasselbe auch zweckmässig durch Reduktion von chemisch reinem Bariumoxyd mittels Aluminiumgries und Abdestillieren des freiwerdenden Metalles darstellen[2]).

Eigenschaften: Das nach obiger Methode dargestellte Barium ist auf frischer Schnittfläche ein silberweisses Metall vom spez. Gew. 3,76, ein wenig härter als Blei. Es schmilzt bei dunkler Rotglut und verdampft rasch bei heller Rotglut. An der Luft oxydiert es sich rasch. Es zersetzt Wasser und ebenso absoluten Alkohol. Barium hat technisch noch keine Bedeutung.

Bariumamalgam.

Bariumamalgam lässt sich erhalten durch Einwirkung von Bariumchloridlösung auf Natriumamalgam, oder durch Elektrolyse von Bariumchlorid mit Quecksilber als Kathode.

[1]) Compt. rend. **133** (1901), 872; Handbuch von Gmelin-Kraut, 7. Aufl. II, 2, S. 8.

[2]) Monatsh. **34** (1913) 1705; s. a. Compt. rend. **156** (1913) 1378.

Die erste Methode wird nach Crookes[1]) in der Weise ausgeführt, dass man zu einer gesättigten Lösung von Bariumchlorid Natriumamalgam bringt, auf 93° erhitzt, von dem gebildeten Bariumamalgam abgiesst, dasselbe mit einer neuen Portion Bariumchlorid kocht, es dann zur Befreiung von Salzen unter Wasser knetet und nach dem Trocknen mit sämischem Leder abpresst, um es von einem Teil des Quecksilbers zu befreien.

Auch die Darstellung durch Elektrolyse nach Kerp[2]) gestaltet sich einfach. Man elektrolysiert eine konzentrierte Lösung von reinem Bariumchlorid in einem Becherglas, auf dessen Boden sich als Kathode metallisches Quecksilber befindet. Als Anode dient eine Platinelektrode. Schon nach kurzer Zeit wachsen aus dem Quecksilber baumartige, verästelte Gebilde heraus, welche bald den ganzen Zwischenraum zwischen Kathode und Anode erfüllen. Man erhält so nebeneinander festes und flüssiges Amalgam, die man wie oben teilweise voneinander trennen kann.

Eigenschaften: Das kristallisierte Bariumamalgam ($BaHg_{12}$) bildet schöne, silberglänzende Würfel. Es oxydiert sich an der Luft sehr rasch, zersetzt jedoch Wasser äusserst langsam. Auch das flüssige (an Barium ärmere) Amalgam oxydiert sich an der Luft energisch und überzieht sich mit einer grauen Haut.

Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$.

Barythydrat, Bariumhydrat, Barium oxydatum hydricum.

I. Wasserhaltiges, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

1 g kristallisiertes Bariumchlorid wird in 2 Liter heissem Wasser gelöst und mit 1115 g einer Natronlauge vom spez. Gew. 1,29 (aus 310 g rohem Natriumhydroxyd und 840 g Wasser bereitet) versetzt. Dann wird filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Die erhaltenen Kristalle werden mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und zweimal aus heissem Wasser umkristallisiert. Nachdem schnell auf Tontellern getrocknet ist, wird in paraffinierten, gut verschliessbaren Gefässen aufbewahrt[3]).

II. Wasserfreies.

Das wasserhaltige Bariumhydroxyd verliert sein letztes Molekül Kristallwasser nur schwierig. Man schmilzt es am besten im Silbertiegel und hält es einige Zeit in der Glühhitze.

---

[1]) Chem. News **6** (1862) 194.

[2]) Z. anorg. Chem. **17** (1898) 303.

[3]) H. Erdmann, Anleit. z. Darst. chem. Präp. 1891, S. 20.

Eigenschaften: Das Oktohydrat bildet schöne Kristalle, die sich in 3 Teilen kochenden Wassers und in 20 Teilen Wasser von 15° lösen. Die Lösung reagiert stark alkalisch und wirkt etwas ätzend.

Wasserfreies Bariumhydroxyd bildet eine blendend weisse, kristallinische Masse.

Gehalt gesättigten Barytwassers bei verschiedenen Temperaturen:

100 Teile Wasser lösen bei

0°	1,5	Teile	BaO;	40°	7,36	Teile	BaO;
10°	2,22	"	"	50°	11,75	"	"
15°	2,89	"	"	60°	18,76	"	"
20°	3,38	"	"	70°	31,90	"	"
25°	4,19	"	"	80°	90,77	"	"
30°	5,0	"	"				

Prüfung[1]).

Chlorid. 1 g Bariumhydroxyd, in 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,153) und 15 ccm Wasser gelöst, soll mit Silbernitrat kein Chlorsilber ausscheiden.

Kalk und Alkalien. Die Lösung von 3 g in 100 ccm Wasser wird mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure lässt man 12 Stunden stehen und filtriert dann. Das in einer Platinschale verdampfte Filtrat darf höchstens 0,002 g feuerbeständigen Rückstand hinterlassen.

Fremde Schwermetalle. 20 ccm einer mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung (1:20) sollen weder auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, noch nach Zusatz von wässerigem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion mit Schwefelammonium eine dunkle Färbung zeigen oder einen Niederschlag bilden.

Bariumsulfid. Die wässerige Lösung (1:20) darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure weder nach Schwefelwasserstoff riechen, noch mit Bleiazetatlösung sich dunkel färben.

Bariumoxyd, BaO.

Baryt, Aetzbaryt.

In einen weissglühenden Tiegel aus echtem Porzellan, den man mit einem möglichst gut schliessenden Tondeckel bedeckt hält, trägt man mit einem Eisenlöffel nach und nach 150 g käufliches Bariumnitrat ein. Das Bariumnitrat schmilzt sofort und zersetzt sich unter Aufschäumen rasch. Sobald jeweils das Schäumen aufgehört hat, fügt man

[1]) Bender, Anl. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893 und E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

eine neue Portion zu, bis schliesslich die ganze Substanz eingetragen ist. Um auch die letzten Mengen des entstehenden Bariumnitrites zu zersetzen, erhitzt man schliesslich zum stärksten Glühen. Erst nach etwa 2 Stunden ist die entstehende grauweisse Masse nitritfrei. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Porzellantiegel, entfernt eine oben etwa gebildete grüne Schicht (die Grünfärbung rührt her von der Bildung von Bariummanganat) und füllt das Bariumoxyd sofort in Gläser mit eingeschliffenem Stopfen, da Bariumoxyd aus der Luft rasch Wasser und Kohlensäure anzieht.

Bei Anwendung von Tontiegeln wird das Produkt mit etwas Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd verunreinigt. Auch die Benützung von Platintiegeln empfiehlt sich nicht, da diese beim Schmelzprozess stark angegriffen werden.

Eigenschaften: Harte, leicht zerreibliche, grauweisse Masse, die nur vor dem Knallgasgebläse schmilzt.

Prüfung.

Bariumoxyd soll sich in verdünnter Salzsäure ohne Aufbrausen (Kohlensäure!) lösen. Diese Lösung soll Permanganat nicht entfärben und Jodkaliumstärkepapier nicht bläuen (Bariumsuperoxyd und -nitrit).

Bariumsuperoxyd, BaO_2.

I. Wasserfrei.

Man leitet bei 500—600° (Dunkelrotglut) durch eine Verbrennungsröhre, welche mit 30 g gepulvertem Bariumoxyd beschickt ist, einen raschen Strom Sauerstoff, der durch konzentrierte Kalilauge von Kohlensäure befreit ist. Den Sauerstoff noch besonders zu trocknen, empfiehlt sich nicht, da eine geringe Menge Feuchtigkeit die Absorption sehr begünstigt. [Gay Lussac, Thénard[1]), Rammelsberg[2]), Boussignault[3])].

Ein sehr brauchbares Bariumoxyd erhält man, wenn man das technische, im elektrischen Lichtbogen geschmolzene folgendermassen in poröse Form überführt: Man pulvert es fein und stellt ein Gemisch her von 88,5 Teilen Bariumoxyd, 10 Teilen Bariumnitrat und 1,5 Teilen Kohle; dieses Gemisch erhitzt man sehr hoch (jedoch nicht im elektrischen Flammenbogen). Es entwickeln sich in der Glühhitze lebhaft nitrose Dämpfe, welche eine Auflockerung des Produktes bewirken[4]).

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **8** (1818) 308.
[2]) Ann. Pogg. **44** (1838) 588.
[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **35** (1851) 5.
[4]) Schulze, D.R.-P. 172070 (1903).

Eigenschaften: Weisses, dem Magnesiumoxyd ähnliches Pulver, das bei heller Rotglut (800°) die Hälfte seines Sauerstoffes abgibt. Geht mit Wasser in das Hydrat über. Beim Anreiben mit Wasser soll keine Erwärmung stattfinden (Bariumoxyd).

II. Wasserhaltig, $BaO_2 \cdot 8H_2O$.

1. Man löst nach E. H. Riesenfeld und W. Nottebohm[1]) 15 g kristallisiertes Bariumnitrat in 120 ccm Wasser und fügt bei einer Temperatur von 8—10° eine Lösung von 14 g Natriumsuperoxyd in 200 ccm Wasser hinzu. Der entstandene Niederschlag von der Zusammensetzung $BaO_2 \cdot 8H_2O$ wird nach dem Absetzen mittels Saugfilter abgesaugt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und im Exsikkator über Kalziumchlorid getrocknet.

2. Man zerreibt 30 g Bariumsuperoxyd mit Wasser und trägt die Substanz in verdünnte, auf 0° abgekühlte Salzsäure ein. Die noch schwach saure Flüssigkeit wird filtriert und zu 500 ccm auf 0° abgekühltes, gesättigtes Barytwasser gegeben. Der entstandene, aus flimmernden Kristallblättchen bestehende Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Eiswasser gewaschen und als Paste aufbewahrt.

Weitere Methoden siehe bei Wasserstoffsuperoxyd, Seite 9.

Eigenschaften: Perlglänzende Schuppen; in kaltem Wasser fast unlöslich; wird von heissem Wasser zersetzt.

Prüfung[2]).

Bariumsuperoxyd muss sich in kalter verdünnter Salzsäure unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd lösen. Ein gutes Produkt soll mindestens 82% Bariumsuperoxyd enthalten. Um es auf seinen Gehalt zu prüfen, übergiesst man 1 g in einem Messkölbchen von 100 ccm Inhalt mit einer Lösung von 5 g Jodkalium in 30 ccm Wasser, fügt 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) hinzu und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln etwa $^1/_2$ Stunde verschlossen stehen. Dann füllt man bis zur Marke auf und titriert 10 ccm unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator mit $^1/_{10}$n-Natriumthiosulfatlösung. Es sollen mindestens 9,7 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung verbraucht werden. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$ = 0,00847 g BaO_2.

[1]) Z. anorg. Chem. 89 (1914) 405.
[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Bariumsuperoxyddiperhydrat, $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$.

10 g kristallisiertes Bariumchlorid werden nach E. H. Riesenfeld und W. Nottebohm[1]) in 50 ccm Wasser gelöst. Bei einer Temperatur von 18—20° setzt man dann eine Mischung von 100 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd mit 10 ccm einer 25proz. Ammoniaklösung hinzu. Es entsteht hiebei ein weisser Niederschlag, der alsbald abgesaugt, mit Eiswasser. Alkohol und Aether gewaschen und verschlossen aufbewahrt wird.

Eigenschaften: Glänzende, weisse, feine Kristalle, die sich allmählich unter Abspaltung von Sauerstoff und Wasser unter Gelbfärbung zersetzen. Nach etwa 1 Woche zerfällt der Körper vollständig in Bariumoxyd, Wasser und Sauerstoff.

Bariumnitrit, $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$.

Salpetrigsaures Barium, Barium nitrosum.

Bariumnitrit lässt sich nach folgender Methode von Witt und Ludwig[2]) auf einfache Weise erhalten: Man löst in 1 Liter siedendem Wasser 360 g Natriumnitrit (96proz.) und trägt in diese Lösung ein trocken zerriebenes Gemisch der gleichen Menge Nitrit und 610 g Bariumchlorid ein. Die Wechselzersetzung vollzieht sich momentan und das gebildete Kochsalz scheidet sich als grobes Kristallmehl ab, von welchem die heisse Lauge im Dampftrichter gut abgesaugt wird. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das entstandene Bariumnitrit in schönen Kristallen vollständig ab. Es wird abgesaugt, oder besser durch Zentrifugieren von der Mutterlauge möglichst befreit. Das rohe Salz wird zur Reinigung umkristallisiert; man verwendet dabei für je 100 g des Salzes 30 ccm Wasser. Bei langsamem Erkalten der filtrierten heissen Lösung scheidet sich das Bariumnitrit in sehr schönen Kristallen in guter Ausbeute ab. Durch einmalige Wiederholung des Umkristallisierens erhält man das Salz vollkommen rein.

Eigenschaften: Schöne, prismatische Kristalle, die luftbeständig sind oder (an feuchter Luft) nur sehr langsam zerfliessen. Sie können auf dem Wasserbade vollkommen entwässert werden. Bei 115° beginnt das Salz sich unter Abgabe von Stickoxyd bereits zu zersetzen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; 100 ccm Wasser lösen

bei	0°	20°	25°	30°	35°	
	58	63	71	82	97	g $Ba(NO_2)_2$.

[1]) Z. anorg. Chem. **89** (1914) 405.

[2]) Ber. **36** (1903) 4384.

Bariumnitrat, $Ba(NO_3)_2$.

Salpetersaures Barium, Barytsalpeter, Barium nitricum.

1. Aus Bariumchlorid. Man vermischt nach Kuhlmann[1]) die heissen Lösungen von 250 g Bariumchlorid in 500 ccm und 85 g Natriumnitrat in 85 ccm Wasser. Die ausgeschiedenen Kristalle werden durch Umkristallisieren gereinigt.

2. Aus Schwerspat. Nach H. und W. Biltz[2]) werden 47 g feingepulverter Schwerspat mit 12 g feinem, durch Drahtnetz gesiebten Holzkohlepulver innig gemischt und unter einer dünnen Decke von Holzkohlepulver in einem zu $^2/_3$ oder $^3/_4$ davon angefüllten, mit Deckel verschlossenen Tontiegel im Kohleofen 2 Stunden auf Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wird der rötlichgraue, poröse Inhalt zerstossen und nach und nach in 600 g einer 25 g konzentrierte Salpetersäure enthaltenden Salpetersäure-Wassermischung eingetragen. Die Lösung wird aufgekocht, filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Die Kristalle werden abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und in einer Schale an der Luft bei mässiger Wärme (z. B. auf dem Wasserdampftrockenschrank) getrocknet. Die Mutterlauge ist mehrfach einzudampfen und zur Kristallisation zu bringen. Ausbeute 45—50 g.

Eigenschaften: Klare oder mattweisse reguläre Oktaeder, die in der Hitze verknistern. Etwas hygroskopisch. In Wasser nicht sehr leicht löslich: 100 Teile Wasser lösen

bei	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
	7,0	9,2	11,6	14,2	17,1	20,3	23,6	27,0	30,6	32,2	T. $Ba(NO_3)_2$

In Alkohol unlöslich.

Bariumchlorid, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Chlorbarium, Barium chloratum.

1. Aus Schwerspat. Schwerspat wird nach Bender[3]) in der bei der Darstellung des Bariumnitrates angegebenen Weise zu Bariumsulfid reduziert, letzteres gepulvert in 3—4 Teile kochenden Wassers eingetragen und mit Salzsäure bis zur neutralen oder schwach sauren Lösung versetzt. Dann fügt man wieder Bariumsulfid bis zur alkalischen Reaktion zu. Die zur Trockene eingedampfte filtrierte Flüssigkeit wird mit Wasser extrahiert und die Lösung, ev. nach nochmaligem Filtrieren, zur Kristallisation eingedampft.

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **54** (1858) 396.

[2]) Uebungsbeispiele.

[3]) Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893.

2. Aus Witherit[1]). Um aus Witherit ein eisenfreies Bariumchlorid zu erhalten, verfährt man wie folgt: Man bestimmt zunächst den Gehalt einer reinen konzentrierten Salzsäure mit einem Aräometer und berechnet, wieviel von ihr zum Lösen von 100 g Witherit ($BaCO_3$) erforderlich ist (Tabelle des spezifischen Gewichtes der Salzsäure siehe Seite 42). Die notwendige Menge Säure (80—100 g) wird in einer 2 Liter fassenden Flasche (nicht einem dünnwandigen Kolben) mit Wasser auf $1^1/_2$ Liter verdünnt und mit dem gepulverten Witherit bis zur Lösung warmgestellt; ungelöst bleiben Silikate. Man fügt 50 ccm Chlorwasser und etwa 5—10 g Witheritpulver hinzu und lässt die Mischung unter öfterem Umschütteln warm stehen. Am nächsten Tag werden wieder 2—5 g Witheritpulver zugesetzt. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe der Lösung abgegossen, mit Salzsäure angesäuert und mit Rhodankalium auf Eisen geprüft. Wenn alles Eisen gefällt ist, filtriert man ab und dampft zur Kristallisation in einer Abdampfschale ein. Wenn beim Abdampfen noch etwas vorher kolloid gelöstes Ferrihydroxyd abgeschieden werden sollte, filtriert man noch einmal, nachdem die Lösung auf das halbe Volumen eingekocht ist. Man filtriert die Kristalle ab und gewinnt aus der Mutterlauge den Rest Bariumchlorid. Die vereinigten Portionen werden dann aus Wasser, das mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert ist, umkristallisiert. Ausbeute: 100—110 g.

Eigenschaften: Farblose, flache, vierseitige Tafeln, die bei 100° ihr Wasser verlieren, es aber beim Liegen an der Luft wieder aufnehmen; an der Luft sind sie beständig. Der Geschmack ist unangenehm bitter; das Salz wirkt ekelerregend und ist stark giftig. In Wasser ist Bariumchlorid ziemlich reichlich löslich; 100 Teile Wasser lösen

bei	5°	10°	15°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
	32,2	33,3	34,5	35,7	38,2	40,8	43,6	46,4	49,4

80°	90°	100°	
52,4	55,6	58,6	Teile $BaCl_2$.

Die gesättigte wässerige Lösung enthält

bei	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
	25,0	26,4	27,7	29,0	30,0	31,6	33,0	34,3	35,7	37,0 %	$BaCl_2$.

In absolutem Alkohol verliert das Salz sein Kristallwasser, ist aber selbst nahezu unlöslich. Unlöslich ist es auch in konzentrierter Salzsäure.

Prüfung.

Alkalien, Kalzium, Schwermetalle usw. Die Prüfung geschieht wie beim Bariumhydroxyd, S. 453.

[1]) H. und W. Biltz, Uebungsbeispiele.

Chlorat. 2 g des Salzes werden zerrieben und im Reagenzglas mit 10 ccm starker Salzsäure schwach erwärmt; Gelbfärbung oder Geruch nach Chlor darf nicht eintreten. Ein zu analytischen Zwecken dienendes Präparat darf unter denselben Umständen nach der Verdünnung der salzsauren Lösung mit Wasser Jodzinkstärkelösung nicht bläuen.

Bariumchlorat, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$.

Chlorsaures Barium, Barium chloricum.

3 Teile Ammoniumsulfat und 5 Teile Kaliumchlorat werden zusammen in einer Porzellanschale in 15 Teilen heissen Wassers gelöst. Die Lösung wird dann unter stetem Umrühren bis zur Konsistenz eines dünnen Breies eingedampft, dieser nach dem Erkalten in einen Kolben gebracht, mit der 4fachen Menge 80 proz. Alkohol digeriert, hierauf der Rückstand abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und das Filtrat durch Destillation von Alkohol befreit. Der im wesentlichen Ammoniumchlorat enthaltende Destillationsrückstand — mit Alkohol wird Kaliumsulfat abgeschieden — wird dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt und so lange mit konzentriertem Barytwasser versetzt und erwärmt, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden und die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagiert. Die Lösung wird hierauf zur Trockene eingedampft, die Salzmasse in der 5fachen Wassermenge gelöst, diese Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd von überschüssigem Bariumhydroxyd befreit und nach dem Filtrieren zur Kristallisation eingedampft.

Eigenschaften: Wasserhelle, säulenförmige Kristalle von herbem stechenden Geschmack, welche bei gewöhnlicher Temperatur in 4 Teilen Wasser löslich sind. Mit brennbaren Körpern verpufft das Pulver sehr heftig.

Bariumhypophosphit, $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$.

Unterphosphorigsaures Barium, Barium hypophosphorosum.

Man kocht gelben Phosphor mit Barytwasser, bis er sich — unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff — gelöst hat und sich kein Phosphorwasserstoff mehr entwickelt. Dann wird abfiltriert und durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Bariumhydroxyd entfernt. Durch Eindampfen der filtrierten Flüssigkeit erhält man Kristalle des Bariumsalzes, die man durch Umkristallisieren reinigt[1]).

---

[1]) H. Rose, Pogg. 9 (1827) 370; s. a. Ber. Berl. Akad. 1872, 409.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende Nadeln, reichlich löslich in Wasser. Verliert beim Trocknen bei 100° ohne Zersetzung sein Kristallwasser. Das entwässerte Salz färbt sich beim Erhitzen unter Luftabschluss rötlich, entwickelt selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, während etwas gelber Phosphor wegsublimiert. Der Rückstand ist ein Gemenge von Bariumpyrophosphat und Bariummetaphosphat.

Saures Bariumhypophosphat, $BaH_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Unterphosphorsaures Barium, Barium hypophosphoricum (Monobariumsubphosphat, Saures unterphosphorsaures Barium).

Man löst unter Erwärmen 144 g Dinatriumsubphosphat in 6 Liter Wasser und gibt 36 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 hinzu. Hierauf versetzt man unter Umrühren mit 108 g Bariumchlorid in 720 ccm Wasser und rührt so lange um, bis sich ein kristallinischer Niederschlag abscheidet, was nach einigen Sekunden der Fall ist. Der Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltriert, gewaschen und zwischen Fliesspapier trocken gepresst.

144 g Dinatriumsubphosphat liefern über 100 g Monobariumsubphosphat[1]).

Eigenschaften: Klare Kristalle; monosymmetrisch.

Bariumsulfid, BaS.

Barium sulfuratum.

1. Ein poröses, auch zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff geeignetes Bariumsulfid erhält man, wenn man ein inniges Gemenge von 100 Teilen Bariumsulfat, 25 Teilen Steinkohle und 20 Teilen Kochsalz mit wenig Wasser zu einer plastischen Masse knetet, letzteres in einen hessischen Tiegel eindrückt und nach dem Austrocknen, gut bedeckt, mehrere Stunden lang bis fast zur Weissglut erhitzt.

2. In kristallisierter Form erhält man es nach Mourlot[2]), wenn man Bariumsulfat, welches mit der berechneten Menge Kohle und etwas Terpentinöl zu einer knetbaren Masse angerieben ist, in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen während 4—5 Minuten mittels 50 Volt und 900 Amp. bei Anwendung von 400 bis 500 g des Ausgangsmaterials erhitzt. (Längeres Erhitzen hat die Bildung von Karbid zur Folge.)

Eigenschaften: Das nach 1 erhaltene Bariumsulfid bildet eine rötlichweisse oder infolge der Kohlenbeimengung grauweisse Masse. Das nach 2 dargestellte bildet eine glänzende Masse von kristallinischem Bruch.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **6** (1894) 134.

[2]) Ann. Chim. Phys. (7) **17** (1899) 518.



Bariumdithionat, $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Bariumhyposulfat (früher auch unterschwefelsaures Barium genannt).

50 g fein gepulvertes Mangansuperoxyd[1]) werden in einem Halbliterkolben in 250 g Wasser suspendiert und schweflige Säure eingeleitet. Der Kolben wird zur Kühlung während des Einleitens der schwefligen Säure in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt. Eventuell fügt man einige Eisstücke hinzu, wenn die Kühlung mit Wasser nicht ausreicht.

Ist der grösste Teil des Mangansuperoxydes verschwunden, so füllt man den Gesamtinhalt des Kolbens, unbekümmert um das Ungelöste, welches aus Gangart und anderen Verunreinigungen besteht, in eine geräumige Porzellanschale und erwärmt. Man bereitet nun eine gesättigte Lauge von 201,7 g Bariumhydroxyd in 200 ccm heissem Wasser und fügt dieses unter Umrühren zur obigen Lösung des Mangandithionates. Mit Hilfe einer Pipette entnimmt man eine Probe, filtriert in ein Reagenzrohr und versetzt mit einigen Tropfen Schwefelammonium. Wird noch Mangansulfür gefällt, so ist noch mehr Bariumhydroxydlösung zuzusetzen. Nach dem vollständigen Ausfällen des Mangans filtriert man und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus. Nun leitet man in das Filtrat Kohlensäure ein, um etwa im Ueberschuss vorhandenes Bariumhydroxyd als Karbonat auszufällen. Nach nochmaligem Filtrieren dampft man ein und lässt zum Kristallisieren erkalten. Man trocknet die Kristalle an der Luft zwischen Filtrierpapier.

Eigenschaften: Farblose, in Wasser lösliche Kristalle, welche bei 100° alles Kristallwasser verlieren.

Bariumthiosulfat, BaS_2O_3.

Bariumhyposulfit, Thioschwefelsaures Barium (früher auch unterschwefligsaures Barium genannt).

1. Man löst nach Forster[2]) 24,8 g kristallisiertes Natriumthiosulfat in 100 ccm heissem Wasser und fügt dazu 24,4 g kristallisiertes Bariumchlorid oder die äquivalente Menge Bariumazetat in 200 ccm Wasser. Ein Teil des Bariumthiosulfates scheidet sich beim Stehen aus, der Rest wird durch Zusatz von Alkohol gefällt.

2. Man gewinnt es aus Bariumsulfid, von dem man 24,4 Teile in eine heisse Lösung von 24,8 Teile Natriumthiosulfat in 100 Teile Wasser giesst. Das Salz kristallisiert mit 1 Mol. Wasser.

Eigenschaften: Silberglänzende, weisse Blättchen oder ein weisses Pulver, welches sich in ca. 480 Teilen Wasser bei Zimmertemperatur löst.

---

[1]) D. C. Rüst, Anl. z. Darst. unorg. Präp., Verl. v. Ferd. Enke.

[2]) Pogg, 133, 236; J. B. 1868, 197.

Bariumsulfat, $BaSO_4$.

Permanentweiss, Blanc fixe, Neuweiss, Schwerspat.

Bariumchlorid wird in Wasser unter Erwärmen gelöst und unter kräftigem Rühren langsam mit Schwefelsäure oder einem gelösten Sulfat versetzt.

Der mit freier Säure erhaltene Niederschlag setzt sich schnell und vollkommen zu Boden, der mit Salzen erhaltene langsamer.

Eigenschaften: Bariumsulfat ist geschmack- und geruchlos, in Säuren und Wasser praktisch unlöslich. 1 Liter Wasser löst bei 18° 2,3 mg künstliches Bariumsulfat. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt Bariumsulfat und verflüchtigt sich vollständig. Gefälltes Bariumsulfat führt den Namen Vaninos[1]) Reagenz und wird zum Fällen kolloider Substanzen benützt[2]). Ueber kolloides Bariumsulfat siehe Chem. Ztg. **35** (1911) 1447.

Bariumkarbonat, $BaCO_3$.

Kohlensaures Barium, Kohlensaurer Baryt.

Reines Bariumkarbonat erhält man durch Einleiten von Kohlensäure in Barytwasser.

Fällt man ein lösliches Bariumsalz mittels Alkalikarbonat, so reisst das Bariumkarbonat immer Alkali mit. Es kann davon befreit werden durch schwaches Glühen (bis zum Zusammensintern der Masse) und Digerieren mit Wasser.

Eigenschaften: Das gefällte Bariumkarbonat bildet ein kristallinisches, zartes, weisses Pulver. Es verliert die Kohlensäure erst bei der Temperatur der hellen Weissglut, rasch im elektrischen Flammenbogen. In Wasser ist es, auch bei Siedehitze, ausserordentlich schwer löslich: in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser löst es sich ein wenig.

Bariumperkarbonat, $BaCO_4$.

Ueberkohlensaures Barium.

Zur Darstellung von Bariumperkarbonat lässt man nach Merck[3]) Kohlensäure allmählich auf Bariumperoxyd einwirken, wobei das Gemisch dauernd alkalisch sein muss. Man leitet in mit Wasser aufgeschlämmtes Bariumsuperoxyd unter gutem Umrühren derart Kohlensäure ein, dass das Bariumsuperoxyd schliesslich noch in geringem

---

[1]) E. Mercks Reagenzien.

[2]) Ber. **35** (1902) 662.

[3]) D.R.-P. 178019; C.-B. **1906**, II, 1743.

Ueberschuss ist, also etwas weniger als 1 Mol. Kohlensäure. Man kann das Ende der Operation sehr leicht erkennen, indem man in dem Filtrat einer Probe alsdann kein Barium mehr nachweisen kann (Bariumperkarbonat ist unlöslich). Einleiten eines Ueberschusses von Kohlensäure würde zur Bildung von Bariumkarbonat und Wasserstoffsuperoxyd führen. Es ist darauf zu achten, dass bei der ganzen Operation die Temperatur stets unter 30° bleibt. Das Bariumperkarbonat wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

Eigenschaften: Weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in trockenem Zustande aufbewahrt, allmählich zersetzt und in reines Bariumkarbonat übergeht.

Bariumthiokarbonat, $BaCS_3$.

Sulfokohlensaures Barium, Bariumtrithiokarbonat.

Zur Darstellung von Bariumthiokarbonat wird nach H. und W. Biltz[1]) eine Lösung von 16 g kristallisiertem Bariumhydroxyd in 50 ccm warmem Wasser im geschlossenen Kolben mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Bariumhydrosulfidlösung wird dann mit einer warm bereiteten Lösung von ebensoviel Bariumhydroxyd in 50 ccm Wasser gemischt. Schüttelt man nun die Flüssigkeit mit 8 g Schwefelkohlenstoff, so fällt Bariumthiokarbonat als gelbes Kristallpulver aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit halbverdünntem Alkohol, zuletzt mit reinem Alkohol gewaschen und bei mässiger Wärme (über dem Wasserdampftrockenschrank) getrocknet. Aus dem Filtrat fällt beim Zufliessen des Waschalkohols noch eine Portion des Salzes aus. Ausbeute: 12—15 g.

Eigenschaften: Gelbes Kristallpulver. 100 Teile Wasser lösen 1.5 Teile der Verbindung.

Bariumsilikofluorid, $BaSiF_6$.

Kieselfluorwasserstoffsaures Barium.

Bariumsilikofluorid erhält man nach Baur und Glaessner[2]), indem man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Bariumchlorid mit konzentrierter Kieselflußsäure fällt, und den Niederschlag erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem, heissem Wasser bis zur Chlorfreiheit wäscht und trocknet.

Eigenschaften: Bariumsilikofluorid ist sehr schwer löslich in Wasser: 1 Teil löst sich bei 17° in 3751 Teilen Wasser; in Alkohol ist es unlöslich.

---

[1]) Uebungsbeispiele.

[2]) Ber. **36** (1903) 4215.

Bariumpermanganat, $Ba(MnO_4)_2$.

Barium permanganicum.

Nach Muthmann[1]) werden 100 g Kaliumpermanganat mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Bariumnitrat (140 g) in $1^1/_2$ Liter siedenden Wassers gelöst und in die Lösung in Portionen von etwa 20 g Barythydrat eingetragen. Es beginnt sehr bald unter starkem Aufschäumen eine lebhafte Sauerstoffentwicklung; man erwärmt auf einem Wasserbade, bis kein Gas mehr entweicht, setzt wieder 20 g Barythydrat hinzu, erwärmt weiter einige Stunden und fährt unter Ersatz des verdampfenden Wassers fort, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dieselbe wird von dem mit wenig Braunstein und Bariumkarbonat verunreinigten Bariummanganat abgegossen, das letzte in ein grosses Becherglas gebracht und durch 5maliges Dekantieren mit je 5 Liter siedenden Wassers ausgewaschen. Schon beim dritten Male färbt sich das Waschwasser rötlich, ein Zeichen, dass das Bariummanganat schon von reinem Wasser teilweise in Permanganat verwandelt wird. Der Niederschlag wird nun abgesaugt, noch 10mal mit siedendem Wasser gewaschen, in 1 Liter Wasser aufgeschwemmt und in die Flüssigkeit ein kräftiger Kohlensäurestrom und gleichzeitig überhitzter Wasserdampf eingeleitet; dieser hat den Zweck, den Niederschlag aufzurühren und zu verhindern, dass sich die Bariummanganatkriställchen mit Braunstein überziehen, von dem sich bei der Darstellung immer etwas bildet und der die Einwirkung der Kohlensäure verlangsamen würde. Hat man den Niederschlag 10 Stunden so behandelt, so ist der grösste Teil des Manganates in Permanganat verwandelt; man lässt absetzen und filtriert die überstehende Flüssigkeit 2mal durch ein Asbestfilter. Die so erhaltene Permanganatlösung enthält keine fremden Substanzen, namentlich keine Spur Kalium; beim Eindampfen der Lösung werden aus 100 g Kaliumpermanganat 65—80 g Bariumpermanganat erhalten.

Eigenschaften: Fast schwarze, luftbeständige rhombische Nadeln. Die rote Lösung gibt mit wenig Barytwasser eine violette Flüssigkeit, die nach einiger Zeit nicht mehr alkalisch reagiert und beim Abdampfen, selbst unter 50°, grünes Bariummanganat an der Oberfläche abscheidet.

---

[1]) Ber. **26** (1893) 1016.

Bariumplatinzyanür, $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$.

Wie Bergsöe[1]) gezeigt hat, entsteht aus Platinchloridchlorwasserstoff, Bariumhydroxyd, Zyanwasserstoffsäure und schwefliger Säure quantitativ Bariumplatinzyanür nach der Gleichung:

$$H_2PtCl_6 + 4HCN + 5Ba(OH)_2 + SO_2 = BaPt(CN)_4 + 3BaCl_2 + BaSO_4 + 8H_2O.$$

Man setzt dementsprechend zu einer wässerigen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff die nach obiger Gleichung berechnete Menge Bariumhydroxyd und Zyanwasserstoff (letzteren in wässeriger Lösung), erwärmt die Flüssigkeit und leitet schweflige Säure ein, bis Entfärbung der Lösung eingetreten ist. Dann filtriert man das entstandene Bariumsulfat von der warmen Lösung ab und dampft letztere etwas ein. Beim Erkalten scheidet sich das in Bariumchloridlösung sehr schwer lösliche Bariumplatinzyanür quantitativ ab.

Eigenschaften: Tief zitronengelbe, durchsichtige Kristalle; löslich in 33 Teilen Wasser von 16°, leichter in heissem Wasser. Verliert über Schwefelsäure die Hälfte des Kristallwassers.

Erdalkaliphosphore.

Bologneser Leuchtsteine, Luminophore, Balmainsche Massen.

Zur Darstellung von Leuchtsteinen erhitzt man nach L. Vanino und E. Zumbusch[2]) die unten angegebenen Mischungen in einem feuerfesten Tontiegel $^3/_4$ Stunden lang in einem Rösslerofen.

1. 20 g Kalziumoxyd werden feinst gepulvert, dann innig mit 6 g Stangenschwefel, 2 g Stärke, 0,5 g Natriumsulfat und 0,5 g Kaliumsulfat gemengt. Man verreibt dann das Pulver mit 2 ccm Wismutnitratlösung (0,5 : 100 Alkohol und etwas konzentrierte Salzsäure) und 0,5 g Thallosulfat (0,5 : 100 Wasser).

Die Masse leuchtet violett.

2. 20 g Kalziumoxyd, 20 g Bariumhydroxyd, 6 g Schwefel, 1 g Kaliumsulfat, 1 g Natriumsulfat, 2 g Lithiumkarbonat, 2 g Stärke, 2 ccm Wismutnitrat (Lösung wie oben), 2 ccm Rubidiumnitrat (1 : 100 Wasser).

Die Masse leuchtet tiefblau.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **19** (1899) 320.

[2]) Experim. Studien über die Luminophore 1911; Dissertation, München 1911.

3. 20 g Kalziumoxyd, 20 g Strontiumkarbonat, 6 g Schwefel, 1 g Kaliumsulfat, 1 g Natriumsulfat, 2 g Lithiumkarbonat, 2 g Stärke, 2 ccm Wismutnitrat (Lösung wie oben), 2 ccm Rubidiumnitrat (Lösung wie oben).

Die Masse leuchtet hellblau.

4. 20 g Kalziumoxyd, 20 g Strontiumoxyd, 6 g Schwefel, 1 g Kaliumsulfat, 1 g Natriumsulfat, 2 g Lithiumkarbonat, 2 g Stärke, 2 ccm Wismutnitrat (Lösung wie oben), 2 ccm Rubidiumnitrat (Lösung wie oben).

Die Masse leuchtet blaugrün.

5. 10 g Kalziumoxyd, 10 g Kalziumwolframat, 20 g Strontiumoxyd, 6 g Schwefel, 1 g Kaliumsulfat, 1 g Natriumsulfat, 2 g Lithiumkarbonat, 2 g Stärke, 2 ccm Wismutnitrat (Lösung wie oben), 2 ccm Rubidiumnitrat (Lösung wie oben).

Die Masse leuchtet meergrün.

6. 40 g Strontiumkarbonat, 6 g Schwefel, 1 g Lithiumkarbonat, 1 g Arsentrisulfid, 2 ccm Thallonitrat (0,5 : 100 Wasser).

Die Masse leuchtet hellgrün.

7. 20 g Strontiumkarbonat, 20 g Strontiumhydroxyd, 6 g Schwefel, 1 g Lithiumkarbonat, 1 g (2 ccm) Thalliumnitrat (Lösung wie oben).

Die Masse leuchtet gelbgrün.

8. 100 g Strontiumkarbonat, 100 g Schwefel, 0,5 g Kaliumchlorid, 0,5 g Natriumchlorid, 0,4 g Manganchlorid.

Die Masse leuchtet gelb.

9. 100 g Strontiumkarbonat, 30 g Schwefel, 2 g Soda, 0,5 g Natriumchlorid, 0,2 g Mangansulfat.

Die Masse leuchtet gelb.

10. 60 g Strontiumthiosulfat, 2 ccm Wismutnitrat (Lösung wie oben), 6 ccm Urannitrat (0,5 : 100 Alkohol).

Die Masse leuchtet smaragdgrün.

11. 40 g Bariumkarbonat, 6 g Schwefel, 1 g Lithiumkarbonat, 0,47 g Rubidiumkarbonat, 0,02 g Natriumkarbonat entw.

Die Masse leuchtet tieforangerot.

Eigenschaften: Die Massen werden durch Tageslicht zur Phosphoreszenz angeregt. Von den künstlichen Lichtquellen eignet sich vorzugsweise das Quecksilberlicht, das Magnesium- und das Auerlicht. Beim Erwärmen der Leuchtmassen wird das Lichtausstrahlungsvermögen erhöht. Zur Erhöhung des Leuchteffektes genügt schon die Handwärme, beim Aufwerfen kleiner Leuchtsteinpartikelchen auf eine heisse Platte

wird ein helles Aufglimmen hervorgerufen. Besonders schön zeigt sich das Aufleuchten beim Einwerfen in heisse Flüssigkeiten oder in konzentrierte Schwefelsäure. Unter lebhafter Reaktion erstrahlen die Kalkphosphore in reinem, azurblauen Lichte, die Strontiummassen senden ein prachtvolles, smaragdgrünes Licht aus, das Bariumrubidiumpräparat ein orangegelbes.

Aluminium, Al.

Das metallische Aluminium kommt im chemischen Laboratorium in verschiedenen Formen zur Verwendung und zwar:

1. in Blattform,
2. als Blech,
3. als Draht,
4. als Feilspäne,
5. als Gries,
6. als Pulver.

Das käufliche Aluminium enthielt früher Kupfer, Eisen, Silizium und Spuren von Blei. Die Industrie liefert jetzt Aluminium, welches fast völlig frei ist von Silizium, Kohlenstoff und Kupfer und nur geringe Mengen Eisen enthält[1]).

Eigenschaften: Aluminium ist ein weisses Metall vom spez. Gew. 2,583. Es ist etwas weicher als Silber und sehr hämmerbar. Sein Schmelzpunkt liegt bei 660°. An der Luft ist das Metall beständig.

Aluminiumamalgam.

Aluminiumamalgam wird in der für organische Reduktionen dienenden Form nach Wislicenus und Kaufmann[2]) auf folgende Weise hergestellt:

Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzt und 1mal mit Wasser oberflächlich abgespült. Auf das angeätzte, noch schwach mit Natronlauge benetzte Metall lässt man nun eine etwa $^1/_2$proz. Sublimatlösung etwa 1 bis 2 Minuten lang einwirken. Diese gesamten Operationen wiederholt man in Kürze, um dadurch zunächst den nun auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült dann gut und schnell nacheinander mit Wasser,

---

[1]) Ueber eine Zusammenstellung moderner Aluminiumlegierungen siehe Z. f. Metallkunde 12 (1920) 98—101.

[2]) Ber. 28 (1895) 1323.

Alkohol und Aether ab und bewahrt, wenn nötig, die präparierte Masse unter leicht siedendem Petroläther auf. Die letzten Spuren von Wasser haften sehr fest daran und diese können nach kurzer Zeit eine so heftige Reaktion bewirken, dass der Petroläther ins Sieden gerät.

Eigenschaften: Das nach obiger Vorschrift erhaltene Aluminiumamalgam besitzt die Form der zur Darstellung angewandten Späne und ist mattgrau. Es zersetzt Wasser ziemlich lebhaft.

Aluminiumhydroxyd.

Tonerdehydrat.

Die präparative Darstellung von reinem Aluminiumhydroxyd geschieht nach Schmidt[1]) folgendermassen: Man giesst eine erwärmte wässerige Alaun- oder Aluminiumsulfatlösung (1 : 20) in so viel wässerige Ammoniakflüssigkeit (1 Vol. konzentriertes Ammoniak + 3 Vol. Wasser), dass letztere im Ueberschuss bleibt (auf 1 Teil Alaun 1,1 Teil Ammoniak von 10%). Nach dem Absetzen des gefällten Aluminiumhydroxydes giesst man die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab, rührt den Niederschlag mit heissem Wasser an und trennt nach dem abermaligen Absetzen die klare Flüssigkeit wieder durch Abgiessen. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis in der abgegossenen, klaren Flüssigkeit durch salzsäurehaltige Chlorbariumlösung keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Alsdann wird der Niederschlag auf einer Nutsche oder einem Kolatorium von gebleichter Leinwand gesammelt, vorsichtig ausgepresst und nach dem Zerkleinern zunächst bei mässiger Wärme, schliesslich bei 100° getrocknet. Ist man von Kaliumalaun ausgegangen, so muss das Aluminiumhydroxyd besonders oft dekantiert werden; soll es von Kali vollständig befreit werden, so muss man es nochmals in Salzsäure lösen, die Lösung aufs neue in der Wärme mit Ammoniak in geringem Ueberschuss fällen und den entstandenen Niederschlag wie vorher durch Dekantieren auswaschen.

Eigenschaften: Weisse, in Wasser völlig unlösliche Masse. Wird frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser aufbewahrt, so verliert es seine leichte Löslichkeit in Alkalilaugen und Säuren. Eine gleiche Veränderung erleidet das Aluminiumhydroxyd beim Trocknen über 130°. Aus der Lösung in Kalilauge scheidet sich das Aluminiumhydroxyd manchmal in kleinen Kristallen von der Form des Hydrargillits $Al(OH)_3$ aus.

[1]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 928.



Prüfung[1]).

Lösliche Bestandteile. Eine Probe des zu prüfenden Präparates (1 g) wird mit Wasser gekocht und das Ungelöste abfiltriert. Das Filtrat zeigt weder saure noch alkalische Reaktion und hinterlässt beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand.

Kieselsäure. Der nach dem Auswaschen mit Wasser verbleibende Rückstand muss sich leicht in Salzsäure lösen.

Sulfat. Mit Chlorbariumlösung darf keine oder nur eine geringe Trübung entstehen.

Bariumsalz. Verdünnte Schwefelsäure darf in der Lösung selbst nach längerem Stehen keine Trübung hervorrufen.

Kalium-, Natriumverbindungen. Die salzsaure Lösung des Aluminiumhydroxydes wird erwärmt, mit Ammoniumkarbonatlösung in geringem Ueberschuss versetzt, der entstehende Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zur Trockene verdunstet. Die auf diese Weise nach dem Verdunsten erhaltene Salzmasse hinterlässt nach dem Glühen keinen oder doch nur einen sehr geringen Rückstand.

In Natronlauge sei das zu prüfende Aluminiumhydrod leicht und vollständig löslich: Magnesiumverbindungen und Aluminiumhydroxyd, welches durch zu starkes Trocknen die Löslichkeit verloren hat.

Zink, Eisen. Die alkalische Lösung soll auf Zusatz von Schwefelammonium keine Fällung geben. Eine schwach grünliche Färbung weist auf die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge Eisen hin.

Kolloides Aluminiumhydroxyd.

Erwärmt man die aus 100 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ durch Ammoniak gefällte und mit Wasser tagelang ausgewaschene wasserhaltige Tonerde längere Zeit mit einer Lösung von 4 ccm Eisessig auf 100 ccm Wasser, so bildet sich eine milchweisse, sehr beständige Lösung von kolloider Tonerde[2]).

Aluminiumoxyd, Al_2O_3.

Tonerde.

I. Amorph.

Zur Darstellung mischt man 4 Teile Aluminiumsulfat mit 1 Teil wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und glüht. Der Rückstand wird durch Auswaschen mit Wasser von schwefelsaurem Natrium befreit.

[1]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 930.

[2]) K. A. Hofmann, Lehrb.; s. a. Z. anorg. Chem. 57 (1908) 312.

Eigenschaften: Weisses, geschmackloses und geruchloses Pulver, welches Wasser begierig aufsaugt, ohne sich darin zu lösen. Die Löslichkeit in Säuren ist abhängig von der Darstellungstemperatur des Oxydes; stark geglüht löst es sich in Mineralsäuren nicht mehr auf und kann nur in fein gepulvertem Zustande durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder mit Kaliumbisulfat oder durch längeres Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht werden. Schmp. 2010° (Ruff).

II. Kristallisiert.

Zur Gewinnung des künstlichen Korunds wird nach O. Hönigschmid[1]) in folgender Weise verfahren:

100 g geschmolzener und pulverisierter Borax,
100 g Aluminiumgries,
125 g Schwefelblumen

werden mittels eines Zündgemisches, bestehend aus Bariumsuperoxyd und Magnesiumpulver (5 : 1), zur Entzündung gebracht. Das Gemisch brennt sehr leicht ab und schmilzt zu einer dünnflüssigen, weissglühenden Masse zusammen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt, wodurch die lästige Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermieden werden kann. Das entstehende Tonerdehydrat kann leicht durch kalte, verdünnte Salzsäure entfernt werden und es finden sich dann im Rückstande vereinzelte Aluminiumkugeln, ein farbloses Kristallmehl und ein amorphes braunes Pulver. Letzteres ist amorphes Bor, das durch Reduktion des Borax durch das Aluminium entstanden ist. Die Metallkugeln werden ausgelesen, die farblosen Kristalle hingegen durch Schlämmen und Behandlung mit heisser konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, welch letztere das Bor auflöst. Um etwa vorhandene Kieselsäure, die aus der Tiegelwandung in die Schmelze gelangt sein könnte, zu entfernen, wird das gereinigte Produkt noch mit konzentrierter Flußsäure ausgekocht, sodann gründlich gewaschen und getrocknet.

Will man die Kristalle pulvern, so muss das in einer Stahlschale ausgeführt werden. Man erhält ein durch abgeriebenes Eisen schwarz gefärbtes Pulver, welches durch Waschen mit konzentrierter Salzsäure nahezu weiss wird.

Eigenschaften: Mikroskopische, rhomboedrische Kriställchen von sehr grosser Härte und hohem Schmelzpunkt.

---

[1]) Monatsh. **28** (1907) 1107.

Aluminiumnitrid, AlN.

I. Amorph.

Nach Fichter[1]) wird entfettete und getrocknete Aluminiumbronze in ein Nickelrohr gebracht und im Heräusofen unter Ueberleiten von Stickstoff erhitzt. Bei 720—740° setzt eine lebhafte Reaktion ein. Wenn man das stromabwärts gelegene Ende der Röhre dann verschliesst, so findet doch auch weiterhin ein rasches Einströmen von Stickstoff statt und man beobachtet im Rohr dort, wo der Stickstoff das Aluminiumpulver trifft, ein Aufleuchten infolge Steigerung der Temperatur. Nach Beginn der lebhaften Stickstoffabsorption kann man den Heizstrom unterbrechen, ohne dass das Gas dann langsamer absorbiert würde. Erst bei Abkühlung gegen 600° herunter kommt die Reaktion zum Stillstand. In der Regel gelingt es nicht, in einer Operation alles freie Aluminium an Stickstoff zu binden. Denn das Nitrid backt zusammen und hüllt unverändertes Metall ein. Pulvert man aber die Masse gründlich und behandelt sie von neuem mit Stickstoff, so vollzieht sich die Umwandlung quantitativ. Das erhaltene Nitrid ist nur vollkommen rein, wenn die angewandte Aluminiumbronze frei von Silizium- und Eisenverbindungen ist.

Eigenschaften: Das so erhaltene Produkt bildet ein bläulichgraues, amorphes Pulver, das an feuchter Luft nach Ammoniak riecht. Mit Wasser zersetzt es sich auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 135° nur zu etwa $^2/_3$, vollständig beim Schmelzen mit Aetzkali.

II. Kristallisiert.

Nach Albert[2]) wird in einem bedeckten Tiegel ein Gemisch von 50 g entfetteter und getrockneter Aluminiumbronze mit 3 g Russ über dem Gebläse erhitzt. Durch ein im Deckel befindliches Loch ist ein Kohlerohr bis auf den Boden des Tiegels eingeschoben. Sobald der Tiegel dunkelrot wird, erhitzt man seinen Boden kräftig mit einer kleinen Gebläseflamme und beginnt mit der Stickstoffzufuhr. Es findet an der Stickstoffeintrittsstelle eine lebhafte Verbrennung des Aluminiums im Stickstoff statt, die sich ohne weitere Wärmezufuhr durch die ganze Masse von aussen fortsetzt. Die Hitze wird dabei so stark, dass Aluminium in Dampfform entweicht und an der Oberfläche verbrennt.

Eigenschaften: Die Kristalle sind durchsichtig, hexagonal. Das reine Nitrid schmilzt nicht und dissoziiert gegen 2300°.

---

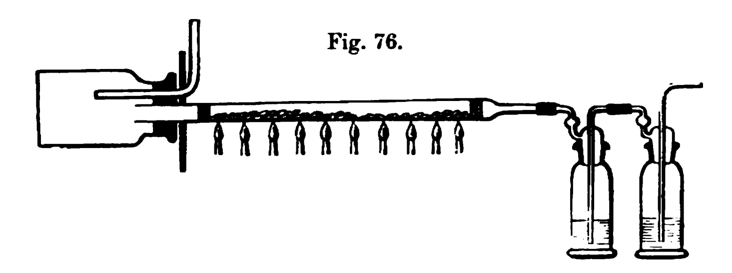
[1]) Z. anorg. Chem. **54** (1907) 322.

[2]) Oesterr. Chem. Ztg. **16** (1913) 105.

Aluminiumchlorid, $AlCl_3$.

I. Wasserfrei.

Nach F. Stockhausen und L. Gattermann[1]) wird ein möglichst weites, schwer schmelzbares Verbrennungsrohr, das auf der einen Seite zu einem engen Rohr ausgezogen ist, mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem weithalsigen Pulverglase verbunden, während die zweite Durchbohrung ein nicht zu enges Ableitungsrohr, das zum Abzuge führt, trägt. Die Röhre, die sich auf einem Verbrennungsofen befindet, beschickt man je nach ihrer Länge mit 10—40 g sog. Aluminiumgries und leitet einen ziemlich kräftigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff durch den Apparat. Nachdem man alle Luft verdrängt hat (Knallgasexplosion), erwärmt man die Röhre ihrer ganzen Länge nach, jedoch nicht so stark, dass das Aluminium infolge der Reaktionswärme zu Kugeln zusammenschmilzt. Die richtige Temperatur kann man leicht


Fig. 76.

herausfinden, wenn man die Flamme allmählich vergrössert. Bei einer gewissen Höhe derselben beginnen dann reichliche Mengen von Aluminiumchlorid in die Vorlage zu sublimieren. Der aus dem Verbrennungsrohr herausragende Teil der Röhre muss möglichst kurz sein, damit sich das Chlorid nicht schon in diesem verdichtet, wodurch leicht eine Verstopfung des Apparates eintreten kann. Damit der die Vorlage verschliessende Kork nicht verkohlt, schützt man denselben durch eine dicke Asbestplatte, die der Röhre entsprechend mit einem Einschnitt versehen ist.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige, hexagonale Tafeln, die bei 193—194° schmelzen. An der Luft gibt die Verbindung Dämpfe von Chlorwasserstoff ab und zieht Wasser an; sie muss darum sofort nach der Darstellung in trockenen Gefässen eingeschmolzen werden. Wasser, auch Alkohol und Aether lösen die Substanz unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

---

[1]) Ber. **25** (1892) 3521; L. Gattermann, Praxis des org. Chemikers.

II. Hydratisch, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Reines, hydratisches Aluminiumchlorid lässt sich sehr leicht aus unreinem, eisenhaltigem Produkt erhalten. Man löst nach Dennis[1]) unreines, wasserfreies Aluminiumchlorid in Wasser auf, filtriert durch Glaswolle und versetzt mit konzentrierter Salzsäure. Die Lösung wird dann in einer Drechselschen Wasserflasche, die sich in einer Gefriermischung von Eis und Salz befindet, mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. An der Einleitungsstelle bilden sich sofort feine weisse Kristalle; hat sich eine genügende Masse abgeschieden, so wäscht man das Produkt durch Dekantation mit kalter, konzentriertester Salzsäure, bis das aus dem ursprünglichen Aluminiumchlorid etwa stammende Eisen entfernt ist. Durch Absaugen wird die Salzsäure möglichst entfernt; die Kristalle werden auf einer Tonplatte an der Luft stehen gelassen, bis der Salzsäuregeruch verschwunden ist, dann in einem trockenen Raum bei 20° getrocknet.

Eigenschaften: Hexagonale Prismen, welche an feuchter Luft rasch zerfliessen und in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Spez. Gew. von Lösungen verschiedener Konzentrationen (nach Gerlach):

Gewichts-% $AlCl_3$	5	10	15	20	25	30	35	40
„ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	9,039	18,077	27,154	36,154	45,193	54,231	63,269	72,308
Spez. Gew. bei 15°	1,0361	1,0734	1,1125	1,1537	1,1968	1,2422	1,2905	1,3415

Beim Erhitzen entwickelt das Salz ohne zu schmelzen Wasser und Salzsäure und hinterlässt Aluminiumoxyd.

Aluminiumbromid, $AlBr_3$.

Zur Darstellung von wasserfreiem Aluminiumbromid tropft man nach Gustavson[2]) Brom in einen auf etwa 100° erwärmten Kolben und leitet den so erhaltenen Bromdampf über Aluminiumblech, welches sich in einem schräg nach abwärts geneigten Rohr befindet. Das Aluminiumbromid fliesst in eine als Vorlage dienende, abgesprengte Retorte. Die Reaktion wird durch Erhitzen des Aluminiums eingeleitet; ist sie einmal im Gang, so kann man das Erhitzen einstellen, doch muss darauf geachtet werden, dass das entstandene Aluminiumbromid nicht im Rohre erstarrt, sondern in die Retorte abfliesst. Ein Kühlen der Vorlage ist nicht notwendig. Das erhaltene Aluminiumbromid unterwirft man zweckmässig einer Destillation aus der Retorte, welche bereits als Vorlage gedient hat. Die ersten Fraktionen des Destillates sind gefärbt und enthalten freies Brom, die folgenden Anteile des Destillates sind farblos.

[1]) Z. anorg. Chem. **9** (1895) 339.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **63** (1901) 110.

Zur Aufbewahrung schmilzt man das wasserfreie Aluminiumbromid in trockenen Gläsern ein.

Eigenschaften: Farblose glänzende Blättchen, welche bei etwa 90° zu einer wasserhellen beweglichen Flüssigkeit schmelzen, die bei 265—270° siedet. Die Substanz raucht lebhaft an der Luft und reagiert mit Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit. Sie ist auch in Schwefelkohlenstoff und in Azeton löslich.

Aluminiumjodid, AlJ_3.

Zur Darstellung von Aluminiumjodid wird nach Gustavson[1]) metallisches Aluminium (Blatt oder Draht) in eine tubulierte Retorte gebracht. Dann setzt man etwas Jod hinzu, nicht mehr als $^1/_{100}$ oder $^1/_{200}$ der zur Umwandlung des angewandten Aluminiums in Aluminiumjodid nötigen Menge, während man einen Strom von trockener Kohlensäure durch die Retorte leitet. Beim Erhitzen tritt bald unter Lichtentwicklung die Reaktion ein; man setzt dann sofort wieder Jod in kleineren Portionen zu, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Man braucht nicht weiter zu erhitzen; die Reaktion ist sehr lebhaft, setzt sich von selbst fort und entwickelt so viel Wärme, dass das gebildete Aluminiumjodid flüssig bleibt. Man muss etwas weniger Jod als die berechnete Menge nehmen, so dass Aluminium ein wenig im Ueberschuss bleibt. Wenn alles Jod eingetragen ist, erhitzt man bis gegen den Siedepunkt des Aluminiumjodids, wodurch die Reaktion beendet und die Flüssigkeit farblos wird. Beim Erkalten erstarrt die Substanz.

Eigenschaften: Zarte, weisse Blättchen, die bei 185° zu einer dünnen Flüssigkeit schmelzen. Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft, auch an trockener, sehr leicht unter Abscheidung von Jod. Der Dampf ist entzündlich und brennt mit orangeroter Flamme. Raucht an der Luft und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung. Löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3.

Man mischt nach M. Fonzès-Diacon[2]) berechnete Mengen von Aluminiumpulver und Schwefel und entzündet dieses Gemisch mittels eines Magnesiumbandes. Den Tiegel bedeckt man, da die Reaktion sehr lebhaft ist, mit einem Deckel. Die Reaktion entwickelt derartige Wärme, dass überschüssiges Aluminium schmilzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine graugelbe Masse.

[1]) Ann. **172** (1874) 173.

[2]) Compt. rend. **130** (1900) 1314.

Eigenschaften: Aluminiumsulfid bildet eine graugelbe, kompakte Masse, die nach Schwefelwasserstoff riecht und bei Behandlung mit warmem Wasser stürmisch Schwefelwasserstoff entwickelt.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Aluminiumsulfat ist ein Produkt der Grosstechnik.

Eigenschaften: Weiche, dünne, perlglänzende Blätter und Nadeln. Luftbeständig, von sauer-herbem Geschmack. Leicht löslich in Wasser, in Alkohol fast unlöslich. 100 Teile Wasser lösen

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
	86,85	95,8	107,35	127,6	167,6	201,4	262,6	348,2	467,3	678,8	1132	Teile $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Prüfung[1]).

Schwermetalle. Die filtrierte wässerige Lösung (1 + 9) muss farblos sein und darf nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden.

Freie Schwefelsäure. Die wässerige Lösung (1 + 9) darf auf Zusatz von gleicher Menge $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden.

Eisensalze. 20 cm der wässerigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Ferrozyankaliumlösung (1 + 19) nicht sofort gebläut werden.

Arsen. Eine Mischung von 1 g zerriebenem und bei 100° getrocknetem Aluminiumsulfat und 3 ccm Zinnchlorürlösung darf innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

Alaun, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Kaliumaluminiumsulfat, Alumen.

Der Alaun ist ein Produkt der Grosstechnik.

Eigenschaften: Farblose, harte, oktaedrische Kristalle vom spez. Gew. 1,724, welche in Wasser nicht sehr leicht, in Alkohol fast unlöslich sind.

100 g Wasser lösen

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	
	5,70	8,49	12,03	18,49	25,0	36,78	58,54	94,38	195,0	g Alaun.

[1]) Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) 44.

Bei längerem Aufbewahren an der Luft werden die Kristalle matt und weiss. Bei 82° schmilzt das Doppelsalz und verwandelt sich, stärker erhitzt, unter Verdampfung seines Kristallwassers in eine poröse weisse Masse[1]).

Prüfung.

Schwermetallsalze. Die wässerige Lösung (1 + 19) darf nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Eisensalze. 20 ccm der wässerigen Lösung dürfen nach Zusatz von Ferrozyankaliumlösung (1 + 19) nicht sofort gebläut werden.

Ammoniumsalze. Erhitzt man 1 g gepulverten Alaun mit 1 ccm Wasser und 3 ccm Natronlauge, so darf sich kein Ammoniak entwickeln.

Aluminiumkarbid, Al_4C_3.

Man erhitzt nach M. C. Matignon[2]) ein mit Hilfe von Terpentinöl hergestelltes, inniges Gemenge von 24 Teilen trockenem Russ und 70—140 Teilen Aluminium in Pulverform 20 Minuten lang im Perrotschen Ofen und entfernt den Ueberschuss des Aluminiums durch Waschen mit kalter Salzsäure, besser noch mit kalter, wässeriger Kalilauge.

Eigenschaften: Schöne, grosse, gelbe, durchsichtige Kristalle von 5—6 mm Länge, manchmal ziemlich dicke, regelmässige Sechsecke. Wasser zersetzt die Substanz langsam unter Entwicklung von Methan.

Thénardsches Blau.

Kobaltblau, Leydenerblau, Königsblau, Kobaltultramarin, Gahns Ultramarin.

1. Man mischt Lösungen von 1 Teil Kobaltnitrat und 12 Teilen Alaun[3]) zusammen und fügt so viel Sodalösung zu, dass alles vollständig niedergeschlagen wird, sammelt den Niederschlag, trocknet und erhitzt ihn bei Rotglut in einem Tiegel. Ist der gewünschte blaue Farbton erreicht, so wird die Masse gewaschen, getrocknet und gemahlen.

2. Zur Herstellung im Laboratorium verwendet man ferner zweckmässig nach L. Vanino und H. Wagner[4]) Ammoniakalaun und zwar nimmt man am besten ein Gemisch von 25 Teilen Ammoniakalaun und 2,5 Teilen Kobaltsulfat und erhitzt dasselbe in einem gut ziehenden Rösslerofen. Bei kleinen Mengen genügt ein Erhitzen von etwa 15 Minuten.

---

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I, 206.

[2]) Compt. rend. **145** (1907) 676.

[3]) Die Normalfarben von Dr. A. Munkert, Stuttgart 1905.

[4]) Neueste Erfindungen und Erfahrungen **35** (1908) 223.

Folgende Vorschriften führen zu tiefblauen Produkten:

I.		II.		III.	
Magnesiumsulfat	0,3	Zinksulfat	0,3	Magnesiumsulfat	0,15
Kobaltsulfat	2,5	Kobaltsulfat	2,5	Zinksulfat	0,15
Ammonalaun	25,0	Ammonalaun	25,0	Kobaltsulfat	2,5
				Ammonalaun	25,0

IV.		V.	
Magnesiumsulfat	0,3	Magnesiumsulfat	0,3
Kobaltsulfat	3,0	Kobaltsulfat	5,0
Ammonalaun	25,0	Ammonalaun	25,0

Eigenschaften: Tiefblaue Masse. Die Farbe ist eine sog. Normalfarbe. Sie wird von Wasser und alkalischen Flüssigkeiten nicht angegriffen; ebenso erfährt sie keine Zersetzung weder durch verdünnte Säuren, kochende Salzsäure, noch Laugen. Beim Glühen erleidet sie keine Veränderung.

Indium, In.

Zur elektrolytischen Gewinnung metallischen Indiums löst man nach L. M. Dennis und W. C. Geer[1]) am besten gelbes Indiumoxyd auf dem Wasserbade in 6fach normaler Schwefelsäure, wobei man einen Ueberschuss der Säure sorgfältig vermeidet. Zu dieser Säure gibt man 25 ccm Ameisensäure (Dichte 1,20) sowie 5 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,908) und verdünnt das Ganze auf 200 ccm. Die Dichte des verwendeten Stromes kann variieren zwischen N. $D_{100} = 9$—12 Amp.; die Menge des ausgefällten Metalls schwankt zwischen 0,2—1,5 g. Das Indium gelangt auf einer rotierenden Kathode, einer Klassenschen Schale oder auf kleinen Platinstreifen zur Abscheidung. Bei Anwendung obiger Lösung bildet sich kein Platin mehr und auch die Kathoden erscheinen nach dem Ablösen des Niederschlages völlig glänzend.

Reinigung: Das Indium des Handels enthält noch Kupfer, Blei, Zink, Kadmium, Eisen und etwas Antimon. Zur Gewinnung reinen Metalls löst man nach A. Thiel[2]) das Metall in Salpetersäure; aus der schwach salpetersauren Lösung werden Kupfer, Blei und Antimon (Metalle von geringer Lösungstension) durch Elektrolyse mit 3 Volt und 0,8 Amp. während 33 Stunden teils an der Kathode, teils an der Anode abgeschieden. Nach Ueberführung in Sulfat und Zusatz von Ammoniumsulfat wird das Indium in mehreren Fraktionen bei einer konstant gehaltenen Badspannung von 5 Volt abgeschieden, wobei als Kathoden Platindrahtnetzelektroden, als Anoden Platinspiralen verwendet werden. Die ersten Fraktionen enthalten reines Metall.

[1]) Ber. **37** (1904) 962.

[2]) Z. anorg. Chem. **40** (1904) 280.

Eigenschaften: Indium ist ein silberweisses, stark glänzendes, weiches, dehnbares Metall von der Farbe des Platins. Spez. Gew. 7,42; Schmelzpunkt 176°. An der Luft und selbst im kochenden Wasser behält es seinen Glanz. Beim Glühen an der Luft oder auf der Kohle vor dem Lötrohr verbrennt es mit violett-blauer Flamme unter Entwicklung eines bräunlichen, sich zu einem gelben Beschlag verdichtenden Rauches. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur langsam löslich, leicht in Salpetersäure.

Indiumhydroxyd, $In(OH)_3$.

Indihydroxyd.

Man fällt nach Winkler[1]) Indiumsalzlösungen mit Ammoniak. Je nach den Umständen, unter welchen die Fällung erfolgt, ist die äusserliche Beschaffenheit des Hydroxydes eine verschiedene. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so erscheint das Präzipitat voluminös und gallertartig, ähnlich dem Tonerdehydrat; gleich diesem trocknet es an der Luft zu weissen, hornigen, durchscheinenden Stücken zusammen, welche beim Glühen ein hartes, halbdurchsichtiges Oxyd von lichtgelber, zuweilen auch weisser Farbe liefern.

Erhitzt man dagegen die Indiumlösung vor der Zugabe des Ammoniaks bis nahe zum Kochen und erhält sie nach vollbrachter Fällung noch einige Zeit bei dieser Temperatur, so verliert der anfangs gelatinöse Niederschlag das Drei- bis Vierfache an Volumen und wird schwer und dicht. Er setzt sich dann bis auf eine schwache Trübung der überstehenden Flüssigkeit rasch ab, filtriert sich gut, lässt sich leicht auswaschen und trocknen.

Eigenschaften: Indiumhydroxyd bildet nach dem Trocknen weisse, leicht zerreibliche Stücke, die beim Glühen gewöhnlich ein erbsengelbes, nicht durchscheinendes Oxyd liefern.

Indiumoxyd, In_2O_3.

I. Amorphes.

Man erhitzt nach C. Winkler[2]) Indium bis wenige Grade über seinen Schmelzpunkt 176°; es bildet sich ein blanker Schmelzfluss, ohne dass sich zuerst Oxydation bemerkbar macht. Steigert man die Temperatur, so entstehen graue Häute von Suboxyd, die bei noch weitergehender Erhitzung die Regenbogenfarben durchlaufen und endlich gelb werden. Tritt lebhaftes Glühen ein, so verbrennt das Indium mit violettblauer Flamme

[1]) J. prakt. Chem. **102** (1867) 289.
[2]) J. prakt. Chem. **102** (1867) 286.

und braunem Rauch zu Indiumoxyd, welches die Tiegelwände gelb beschlägt. Dasselbe ist stets dicht und schwer und zeigt niemals die flockige Beschaffenheit der bei der Verbrennung von Zink entstehenden Lana philosophica.

Eigenschaften: Blassgelbes, unschmelzbares, amorphes Pulver, das in verdünnten Säuren beim Erwärmen leicht löslich ist.

II. Kristallisiertes.

Erhitzt man nach C. Benz[1]) Indiumoxyd in einer Schale aus starkem Iridiumblech längere Zeit zur vollsten Weissglut, so kann es, ohne dass ein vorhergehendes Schmelzen zu beobachten ist, in erheblichem Maße sublimiert werden. Nach dem Erkalten bleibt ein bläuliches bis grauweisses Pulver zurück, worin sich massenhaft stark glänzende, kleine Kristalle befinden.

Eigenschaften: Mikroskopische, farblose bis bläuliche Kristalle.

Indiummonochlorid, InCl.

Man erhitzt nach L. F. Nilson und O. Pettersson[2]) 0,1100 g Indiummetall im Chlorwasserstoffgas, wodurch es in Indiumdichlorid übergeführt wird. Dieses Dichlorid wird im Kohlensäurestrom in die nächste Abteilung eines ausgezogenen Glasrohres überdestilliert, wo sich 0,1160 g Indium befindet. Darauf wird das kleine Rohr beiderseits abgeschmolzen. Beim Erhitzen des Rohres über der freien Flamme tritt sofort Reaktion ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot, zahlreiche bromähnliche, an dem Glase kaum adhärierende Tröpfchen bildend, die beim Erkalten zu einer glasig-stänglichen oder strahligen Masse, etwa vom Aussehen des Roteisensteins, erstarren. Der kleine Ueberschuss von metallischem Indium findet sich, nachdem das Chlorid im Kohlensäurestrom weggetrieben ist, als eine sehr kleine Kugel im Rohre wieder.

Eigenschaften: Indiummonochlorid bildet in der Hitze eine blutrote Flüssigkeit, die als rötliche hämatitähnliche Masse erstarrt. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, zerfliesst und zersetzt sich dabei allmählich unter Graufärbung in Indiummetall und Indiumtrichlorid.

Indiumdichlorid, $InCl_2$.

Man leitet nach L. F. Nilson und O. Pettersson[3]) in einem Glasrohr über Indiummetall bei Schmelztemperatur einen Strom von luftfreiem, trockenem Chlorwasserstoffgas; unter Entwicklung von Wasser-

[1]) Ber. 37 (1904) 2112.
[2]) Z. physik. Chem. 2 (1888) 664.
[3]) Z. physik. Chem. 2 (1888) 662.

stoff bildet sich zuerst eine rotbraune, Indiummonochlorid enthaltende Flüssigkeit, die aber allmählich, besonders sobald Chlorwasserstoff im Ueberschuss vorhanden ist, heller und heller wird, um schliesslich eine rein bernsteingelbe Farbe anzunehmen. Sie enthält dann ganz reines Indiumdichlorid, erstarrt beim Erkalten des Glasrohres zu einer weissen, strahligen Kristallmasse und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung eines Sublimates von weissen Kristallnadeln, die sich dicht vor der Flamme absetzen. Durch Destillation des Chlorides in trockener, luftfreier Kohlensäure verdrängt man den demselben noch anhaftenden Chlorwasserstoff.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die an der Luft zerfliessen, an trockener Luft beständig sind. Durch Wasser wird das Salz zersetzt in wasserlösliches Indiumtrichlorid und Indiummetall, welches sich als graue, schwammige Masse absetzt.

Indiumtrichlorid, $InCl_3$.

Zur Darstellung von Indiumtrichlorid erhitzt man Indiumdichlorid (s. S. 479) gelinde in trockenem, luftfreiem Chlorgas und reinigt das erhaltene Produkt durch Sublimation.

Eigenschaften: Weisse, glänzende Kristallblättchen, die bei beginnender Glühhitze sich verflüchtigen ohne vorher zu schmelzen. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zerfliesslich. In Wasser löst sie sich unter lautem Zischen und heftiger Erhitzung.

Thallium, Tl.

Darstellung aus Flugstaub[1]). 3 kg Flugstaub werden zweckmässig in einem Steintopf mit 8—10 Liter Wasser übergossen; in die Flüssigkeit wird $^1/_2$ Stunde lang Wasserdampf eingeleitet. Nach dem Erkalten wird die entstandene Lösung klar abgezogen und mit 2 kg Natriumchlorid versetzt. Es scheidet sich durch die aussalzende Wirkung des Natriumchlorides das Thalliumchlorid aus; dasselbe wird mit starker Kochsalzlösung gewaschen und mit überschüssiger Schwefelsäure bis zum Entweichen reichlicher Mengen von Schwefelsäuredämpfen abgeraucht. Der Rückstand wird in 500 ccm Wasser gelöst und mit einer Kupferblechkathode und Platinanode mit 3,5 Volt und einer Stromdichte $N.D_{100} = 1{,}3—1{,}5$ Amp. elektrolysiert; das abgeschiedene Metall wird rasch mit Wasser gewaschen, mit Filtrierpapier abgepresst und unter Kalziumzyanid zusammengeschmolzen.

[1]) Z. anorg. Chem. **15** (1897) 71.

Reinigung des käuflichen Metalls[1]). Das Metall wird in mässig verdünnter Schwefelsäure gelöst, die verdünnte, vom Bleisulfat dekantierte Lösung durch Schwefelwasserstoff von Kupfer, Silber und Arsen befreit, konzentriert und das Metall wie oben abgeschieden.

Eigenschaften: Weisses, sehr weiches Metall. Schmp. 302°; spez. Gew. 11,85 bei 11°. Es oxydiert sich oberflächlich rasch an der Luft und wird am besten in einer wässerigen Glyzerin- oder Thallokarbonatlösung aufbewahrt.

Thallohydroxyd, $TlOH \cdot H_2O$.

Man versetzt nach Lamy[2]) Thalliumsulfat mit der berechneten Menge Barytwasser. Beim Eindampfen der Lösung entstehen gelbe Kristalle.

Eigenschaften: Gelbe, lange, prismatische Nadeln. Die Lösung ist farblos, stark alkalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an, löst beträchtliche Mengen Bleioxyd und greift bei längerem Erhitzen in Glas- oder Porzellangefässen diese an. Bei 100° verliert es Wasser und hinterlässt schwarzes Oxydul.

Thallooxyd, Tl_2O.

Thallooxyd erhält man nach Lamy[2]) rein durch Erhitzen von Thallohydroxyd unter Luftabschluss auf 100°. Bei höherer Temperatur entsteht auch Thallioxyd.

Eigenschaften: Schwarzes, sehr hygroskopisches Pulver, schmilzt gegen 300° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche das Glas stark angreift. Zieht an der Luft Kohlensäure an; löst sich in Wasser leicht.

Thallioxyd, Tl_2O_3.

Man erhitzt nach M. U. Thomas[3]) in einer kleinen Platinröhre, die sich in einem Bade von Eisenfeilspänen befindet, Thallonitrat auf 300—450°, wodurch es unter Bildung von Thallioxyd, Stickstoffoxyden und geringen Mengen von Sauerstoff zerfällt.

Eigenschaften: Schöne, rhomboedrische Kristalle (mehr oder weniger mit Nitrat und etwas Nitrit gemischt).

[1]) Am. Chem. J. **24** (1900) 227.

[2]) Bull. soc. chim. (2) 11, 210; s. a. K. Freudenberg und Gertrud Uthemann, Ber. **52** (1919) 1509.

[3]) Compt. rend. **138** (1904) 1697.

Besondere Modifikationen.

1. Braunes Thallioxyd.

Die Darstellung erfolgt nach W. O. Rabe[1]) am zweckmässigsten aus Thallosulfat und Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Kalilauge.

Die Oxydation des Salzes und die Fällung als Thallioxyd mit Hydroperoxyd soll ohne merkliche Erwärmung der Fällungsflüssigkeit erfolgen. Das Hydroperoxyd wird darum in kleinen Portionen und unter stetem Umschütteln der Fällungsflüssigkeit zugefügt. Jedesmal nach Zusatz einer solchen Portion Hydroperoxyd, wozu man zweckmässig eine Tropfflasche benützt, wird die Fällungsflüssigkeit zusammen mit dem entstandenen dunkelfarbigen Niederschlag kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um die Verwandlung in das schokoladebraune Thallioxyd zu beschleunigen. Darnach wird die Fällungsflüssigkeit zusammen mit dem jetzt braunen kristallinen Thallioxyd unter der Wasserleitung rasch wieder abgekühlt und hierauf eine zweite Portion Hydroperoxyd zugegeben usw.

Das Hydroperoxyd soll im Ueberschuss (das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge genügt) zugefügt werden. Zur Ausführung werden 20 g einer wässerigen Thallosulfatlösung, die in 100 g 2,725 g Thallosulfat enthält, mit 5 g reiner 20proz. Kalilauge versetzt und hiezu in der oben beschriebenen Art 3 g einer 10proz. Hydroperoxydlösung hinzugegeben. Der entstandene Niederschlag bleibt zweckmässig 6 Stunden unter der Fällungsflüssigkeit stehen. Hierauf wird er abfiltriert, dann mit Wasser von Zimmertemperatur, absolutem Alkohol und Aether sorgfältig gewaschen. Die Ausbeute beträgt 98%.

Eigenschaften: Braunes Pulver. Auf Rotglut erhitzt schmilzt die Substanz zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit. Verdünnte Mineralsäuren lösen den Niederschlag beim Erwärmen ziemlich rasch. Aus der klaren Lösung fällt mit fixen Alkalien oder Ammoniak braunes Thallihydroxyd aus. Das spez. Gew. des Thallioxydes beträgt bei 21° 9,65.

2. Schwarzes Thallioxyd.

Nach W. O. Rabe[1]) wird eine etwa 0,5—2proz. Thallosulfatlösung mit mindestens 10% Kaliumhydroxyd (beste Ausbeute 25—35% KOH) versetzt und die stark alkalische Fällungsflüssigkeit bis zur vollständigen Klarheit durch Asbest filtriert. Dann setzt man zur Lösung unter stetem Schütteln aus einer Tropfflasche etwa 3proz. Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss in kleinen Portionen zu. Nach beendeter Fällung erwärmt man auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde und lässt erkalten, worauf sich das feine, schwere, sammetschwarze Pulver in wenigen Minuten zu Boden

[1]) Z. anorg. Chem. **48** (1906) 427; s. a. **55** (1907) 130.

senkt. Nach dem Abgiessen der alkalischen Lösung wird der schwarze Niederschlag eine Stunde mit einer reichlichen, 4mal erneuerten Menge Wassers ausgekocht und auf dem Filter mit heissem Wasser, Alkohol und Aether gründlich gewaschen. Beim Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum gibt es bis zur Gewichtskonstanz 0,17% Wasser ab.

Eigenschaften: Schwarzes Pulver, das sich auch in konzentrierten Säuren nur langsam löst und bei Rotglut zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit schmilzt. Durch kochendes Wasser werden 0,27% des im schwarzen Oxyd enthaltenen Thalliums reduziert. Die Dichte des schwarzen Oxydes beträgt bei 22° 10,19.

Thallonitrat, $TlNO_3$.

Man löst metallisches Thallium in mässig konzentrierter Salpetersäure und dampft bis zur Kristallisation ein. Zur Reinigung kristallisiert man aus wenig heissem Wasser um.

Eigenschaften: Mattweisse, rhombische Prismen von 5,55 spez. Gew., bei 205° ohne Zersetzung schmelzbar und dann zu einer glasigen Masse erstarrend, unlöslich in Alkohol, löslich in Azeton, ebenso in Wasser (100 Teile lösen bei 18° 10,67, bei 58° 43,48, bei 107° 588,2 Teile Salz). Die wässerige Lösung reagiert neutral; bei starkem Erhitzen zerfällt es in salpetersaures Oxydulsalz und Thalliumoxyd.

Thallinitrat, $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$.

Durch Auflösen von Thalliumoxyd in konzentrierter Salpetersäure und Verdunsten der Lösung erhält man nach R. J. Meyer[1]) farblose Kristalle von Thallinitrat.

Eigenschaften: Farblose, glänzende, zerfliessliche Kristalle, die durch Wasser sofort unter Abscheidung von Thalliumoxyd zersetzt werden. Die Lösung der Verbindung in Salpetersäure wirkt stark oxydierend.

Thallofluorid, TlF.

Metallisches Thallium wird nach Ephraim und Barteczko[2]) in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur vollständigen Abscheidung beigemengten Bleis mit Schwefelwasserstoff behandelt und eventuell ausgeschiedenes Bleisulfid abfiltriert. Das Filtrat wird darauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und daraus durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Thallosulfid abgeschieden. Dieses wird abfiltriert, gewaschen und dann in verdünnte Fluorwasserstoffsäure eingetragen, in welcher es

[1]) Z. anorg. Chem. **24** (1900) 360.
[2]) Z. anorg. Chem. **61** (1909) 238.

sich bis auf einen braunen Rückstand leicht auflöst. Dieser Rückstand geht bei einigem Erwärmen gleichfalls in Lösung, jedoch unter Hinterlassen eines Restes, der hauptsächlich aus Schwefel besteht. Beim Eindampfen des Filtrates erhält man Thallofluorid in Gestalt eines harten, weissen Kristallkuchens.

Eigenschaften: Farblose Kristalle; 1 Teil löst sich in $1^1/_4$ Teilen Wasser von 15°, leichter in siedendem Wasser. Die Lösung reagiert alkalisch.

Thallochlorid, TlCl.

Thalliumchlorür.

Thallochlorid entsteht beim Versetzen einer Thallosalzlösung mit Salzsäure oder einer Alkalichloridlösung als käsiger Niederschlag.

Eigenschaften: Weisse, käsige Substanz, welche am Licht violett wird. In Wasser wenig löslich. 1 Liter Wasser löst

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
	0,17	0,24	0,34	0,46	0,60	0,80	1,02	1,29

80°	90°	99,3°	
1,60	1,97	2,41	g TlCl.

Thallichlorid, $TlCl_3 \cdot 4H_2O$.

Thalliumtrichlorid.

Nach R. Meyer[1]) verfährt man zur Darstellung von Thallichlorid am besten und schnellsten in der Weise, dass man das in nicht zu viel Wasser suspendierte, reine Thallochlorid unter langsamem Erhitzen bis nahe zum Sieden mit Chlorgas behandelt, bis die zuerst gebildeten gelben Zwischenprodukte von Chloridchlorür in Lösung gegangen sind und die Flüssigkeit freies Chlor enthält. Man dampft dann bei etwa 60—70° auf dem Wasserbade bis zu einem geringen Volumen ein und überzeugt sich in einer Probe durch Zusatz von etwas Platinchlorid, dass beim Eindampfen keine Reduktion stattgefunden hat. Andernfalls muss man von neuem Chlor einleiten. Hat dann die Lösung die Konsistenz eines dünnen Sirups, so pflegt sie beim Einstellen in eine Kältemischung entweder sofort zu einem Brei feiner weisser Nadeln oder bei langsamerer Kristallisation zu prismatischen Säulen zu erstarren. Ist die Lösung noch zu verdünnt, so tritt die Kristallisation erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure beim Abkühlen ein. Die Kristalle des Tetrahydrates werden schnell scharf abgepresst und getrocknet.

[1]) Z. anorg. Chem. **24** (1900) 335.

Eigenschaften: Bei schnellem Abkühlen feine, weisse Nadeln, bei langsamem prismatische Säulen, die bei 45° schmelzen. Die Kristalle ziehen an feuchter Luft Wasser an und zerfliessen. Beim allmählichen Verdünnen einer klaren konzentrierten Lösung mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit bei einem gewissen Punkte durch kolloides Oxyd gelb und braun und scheidet infolge der schnell fortschreitenden Hydrolyse das Oxydhydrat in braunen Flocken ab.

Thallosulfat, Tl_2SO_4.

Man überschichtet nach W. O. Rabe[1]) Thallium in erbsengrossen Stücken in einem Kolben mit wenig Wasser und versetzt mit etwas mehr konzentrierter Schwefelsäure, als nach der Berechnung zur Bildung von Thallosulfat nötig ist. Das Metall löst sich so bei Wasserbadtemperatur ziemlich rasch unter Wasserstoffentwicklung auf, während es von verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,17) auch beim Erwärmen nur wenig angegriffen wird. Aus der verdünnten und dann filtrierten Lösung scheidet sich nach dem Einengen das Thallosulfat in Kristallen ab.

Eigenschaften: Schöne, farblose Prismen, in Wasser löslich. 100 g Wasser lösen

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
	2,70	3,70	4,87	6,16	7,60	9,21	10,92	12,74

80°	90°	99,7°
14,61	16,53	18,45 g Tl_2SO_4.

Thallokarbonat, Tl_2CO_3.

1. Man zersetzt nach Carstanjen[2]) schwefelsaures Thalliumoxydul mit Bariumkarbonat, eine Reaktion, die in der Wärme rasch und vollständig verläuft. Man filtriert von ausgeschiedenem, schwefelsaurem Barium ab, wäscht mit siedend heissem Wasser aus oder kocht das Bariumsulfat öfters mit Wasser aus, da es das lösliche Thalliumsalz hartnäckig zurückhält. Die abgedampfte und zur Kristallisation gebrachte Lösung des kohlensauren Salzes liefert gelblich gefärbte Nadeln. (Die Ursache der gelben Färbung scheint organischer Natur zu sein.) Durch einmaliges Aufkochen mit Tierkohle oder beim Versetzen der gelbgefärbten Lösung mit überschüssigem Alkohol lässt sich jede Spur von Färbung entfernen; das Salz kristallisiert dann in wasserhellen, schön ausgebildeten Kristallen.

2. Zur Darstellung aus Thallohydroxyd sättigt man nach Lamy und Kuhlmann[3]) die Lösung mit Kohlensäure, dampft zur Hälfte ein

[1]) Z. physik. Chem. **38** (1901) 175.

[2]) J. prakt. Chem. **102** (1867) 129.

[3]) Ann. Chem. Phys. (3) **67** (1863) 341; J. B. 1863, 246.

und lässt auskristallisieren. Wird das neutrale Karbonat mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur übergossen und Kohlensäure eingeleitet, so bildet sich ein leichtlösliches, saures Karbonat.

Eigenschaften: Lange, prismatische, glasglänzende Nadeln, aus wässerigem Alkohol schneeweisses Kristallpulver. Schmp. 272°. Löslich in Wasser 1:20, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Azeton. Schon etwas über 150° dekrepitiert es schwach und schmilzt dann zu einer in der Hitze rotbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten mit hellgelber Farbe erstarrt.

Kupfer, Cu.

Cuprum.

I. Gewöhnliches Kupfer.

Die wichtigsten Handelssorten des Kupfers sind: Elektrolytkupfer (mindestens 99,8proz.), Feinkupfer (mit einem Gehalt von nicht über 0,1% Blei oder Arsen, 0,05% Antimon, 0,005% Wismut und nur 0,1—0,2% Sauerstoff), Werkkupfer (mit geringen Mengen der verschiedensten Metalle, ferner von Schwefel, Selen, Sauerstoff).

Eigenschaften: Rotes Metall vom spez. Gew. 8,95 und dem Schmp. 1080°. In reinem Zustande ist Kupfer sehr weich und hämmerbar. Es ist sehr beständig gegen Luft und gegen die Einwirkung der Atmosphärilien.

II. Kupferpulver[1]).

Das zur Zersetzung der Diazokörper in der organischen Chemie verwendete Kupferpulver erhält man durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kupfersulfat. Eine kalt gesättigte Lösung von letzterem wird in einer Porzellanschale mit Zinkstaub, welchen man, um sein Zusammenballen zu vermeiden, durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren einträgt, versetzt. Mit der Zugabe hört man auf, wenn die Lösung, die sich dabei bis 80° erwärmt, noch eben schwach blau erscheint. Das so erhaltene Kupferpulver, welches äusserst fein verteilt ist, setzt sich als schwere dunkelrote Schicht auf dem Boden der Schale ab. Nachdem man es durch Dekantieren möglichst ausgewaschen hat, übergiesst man es zur Entfernung von Spuren Zink, die ihm beigemischt sind, wiederum mit Wasser und fügt unter Umrühren so lange Salzsäure zu, als noch Aufbrausen stattfindet. Hierauf wird nochmals dekantiert und schliesslich an der Saugpumpe bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Damit es nicht

---

[1]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden der organ. Chemie (1903), S. 360.

zusammenbackt und dadurch die feine Verteilung und grosse Oberfläche verliert, wird es gewöhnlich nicht getrocknet, sondern als Paste verwendet. Wegen der Oxydierbarkeit des Metalls in diesem Zustande ist es aber notwendig, die Paste in einem gut schliessenden Gefäss aufzubewahren.

III. Kolloides Kupfer.

Zur Herstellung von kolloidem Kupfer kann man nach Lottermoser[1]) folgendermassen verfahren: 8,5 g Kupferchlorid werden in wenig Wasser gelöst, mit 16 g Weinsäure und dann nach und nach mit 30 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,365 d. i. 32,7proz.) versetzt. Die erhaltene tiefblaue, schwach alkalische Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. Dann bereitet man eine Lösung von 15 g (also einem Ueberschusse, berechnet 11,5 g) Zinnchlorür mit 50 g Weinsäure, welche man nach und nach durch 85 ccm derselben Natronlauge schwach alkalisch gemacht hat, verdünnt zu 300 ccm und erwärmt das Gemisch beider Lösungen so lange auf dem Wasserbade, bis der zuerst gebildete, feine Niederschlag vollkommen schwarz geworden ist. Das Präparat ist, wie aus der Darstellung zu ersehen ist, zinnhaltig.

Eigenschaften: Das nach Lottermoser dargestellte kolloide Kupfer (ein Gemenge von Kupfer und Zinnsäure) bildet ein feines, schwarzes Pulver, das von viel reinem Wasser mit rötlich schwarzer Farbe gelöst wird. Die Lösung färbt sich durch Aufnahme von Sauerstoff an der Oberfläche bald gelbgrün.

Devardasche Legierung.

Man mischt nach Devarda[2]) 50 g Kupferspäne, 45 g Aluminiumgries und 5 g granuliertes Zink und füllt die Mischung in einen Tontiegel, der, um die Oxydation durch Luftsauerstoff während des Schmelzens zu verhindern, mit Lehm verklebt wird, und glüht im Rösslerofen etwa 1 Stunde. Die noch heisse, geschmolzene Legierung wird langsam in einen Topf mit kaltem Wasser gegossen, wodurch die Legierung gekörnt wird.

Eigenschaften: Die Devardasche Legierung zeichnet sich dadurch aus, dass sie infolge ihrer grossen Sprödigkeit leicht (wie Glas) fein und gleichmässig gepulvert werden kann. Ein grosser Vorteil bei Anwendung dieser Legierung besteht darin, dass das nach bewirkter Reduktion noch zurückbleibende Kupfer in Staubform ein ruhiges Sieden ohne Stossen bei Destillationen bedingt.

---

[1]) Ueber anorg. Kolloide (1901), S. 62.

[2]) Chem. Ztg. **16** (1892) 1952; s. a. Riesenfeld, Anorg. chem. Praktikum.

Kupferwasserstoff, CuH.

Zur Herstellung von Kupferwasserstoff verfährt man nach Vorländer und Meyer[1]) auf folgende Weise: Man löst 75 g kristallisiertes Kupfersulfat in 300 ccm Wasser und reduziert mit unterphosphoriger Säure. Dieselbe erhält man durch Auflösen von 100 g Natriumhypophosphit in Wasser und durch Versetzen dieser wässerigen Lösung mit 310 g verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,130. Die Mischung von Kupferlösung und unterphosphoriger Säure wird einige Zeit auf 60—70° erwärmt, bis eine filtrierte Probe bei weiterem Erhitzen mit Schwefelsäure klar bleibt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages wird derselbe in einen Porzellantiegel gebracht und im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Rotbraunes Pulver, das an der Luft allmählich (besonders in feuchtem Zustande) in gelbes Kupferhydroxydul übergeht. Bei etwa 60° zerfällt es in seine Bestandteile. Sieverts und Löffner weisen darauf hin, dass Cuprohydrid eine sehr instabile Verbindung ist[2]).

Kuprooxyd, Cu_2O.

Kupferoxydul.

I. Darstellung auf nassem Wege.

Man versetzt nach Löwe[3]) die in einem Becherglase befindliche, nicht zu saure und konzentrierte Lösung von Kupfernitrat so lange mit einem abgemessenen Volumen Natronlauge unter Kühlung, bis das Kupferhydroxyd ausgefällt ist und die überstehende Flüssigkeit deutlich alkalische Reaktion zeigt. Darauf giesst man noch die eineinhalbfache bis doppelte Menge der verbrauchten Lauge hinzu und fügt zur Mischung so lange reines, sirupdickes Glyzerin nach und nach unter Umrühren, bis vollständige Lösung und Klärung der Flüssigkeit erfolgt ist. Die erhaltene tiefblaue Lösung mischt man mit einer Auflösung von möglichst reinem Traubenzucker (1 Teil Zucker auf 6—8 Teile Wasser), und zwar in einer Menge, dass der Zucker ungefähr das Drei- bis Vierfache beträgt von dem Gewicht des vorhandenen Metalls. Darauf bedeckt man das Becherglas mit einer gut schliessenden Glasplatte und lässt die Lösung 8—10 Stunden an einem kühlen, dunklen Orte stehen. Nach dieser Zeit ist die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden, während sich am Boden das Kupfer, meist nicht anhängend, als hochrotes Oxydul abgelagert hat. Ohne umzurühren giesst man die Lösung vom Niederschlag auf ein Filter

[1]) Ann. **320** (1902) 143.
[2]) Z. anorg. Chem. **76** (1912) 3.
[3]) Z. anal. Chem. **22** (1883) 495.

ab, dekantiert mit Wasser, dem man zuerst etwas Glyzerin und Natronlauge zugesetzt hat, bringt dann den Niederschlag auf das Filter und wäscht zuletzt noch gut mit Wasser aus. Nachdem die letzten Anteile des Waschwassers, ohne rotes Lackmuspapier zu bläuen, abgelaufen sind, trocknet man die Substanz bei 100° im Luftbade.

II. Darstellung auf trockenem Wege.

1. Man glüht[1]) ein Gemenge von gleichen Molekülen Kupferoxyd und Kupferfeilspänen, oder man schichtet dünne Kupferbleche mit dünnen Lagen von Kupferoxyd in einem Tiegel, glüht und entfernt das überschüssig vorhandene Kupfer.

2. Man kann auch nach Wöhler und Liebig[2]) ein Gemenge von 3 Teilen trockenem, kohlensaurem Natrium und 5 Teilen Kupferchlorür (durch Verdampfen einer Chloridlösung und Erhitzen des Rückstandes dargestellt) schmelzen und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugen, wobei Kupferoxydul als rotes Pulver zurückbleibt.

Eigenschaften: Rotes, kristallinisches Pulver, das sich in reinem Wasser nicht, wohl aber in wässerigem Ammoniak löst. Salzsäure verwandelt es bei Luftabschluss in weisses, kristallinisches Kuprochlorid, das sich in überschüssiger, luftfreier Salzsäure farblos löst.

Kuprihydroxyd, $Cu(OH)_2$.

Kupferhydroxyd.

Setzt man nach Böttger[3]) Ammoniaklösung tropfenweise zu einer siedenden Kupfersulfatlösung, bis der zuerst grün erscheinende Niederschlag blau geworden ist, wäscht das erhaltene kristallinische basische Sulfat sorgfältig mit Wasser aus und digeriert es bei einer Temperatur von 20—40° mit einer mässig konzentrierten Lösung von Natronlauge, so erhält man durchsichtige Kristalle von Kupferhydroxyd.

Eigenschaften: Kupferhydroxyd ist von hellblauer Farbe. Erhitzt man das frisch gefällte Kupferhydroxyd mit Wasser, so geht es in schwarzes, wasserhaltiges Kupferoxyd $3CuO \cdot H_2O$ über; die Umwandlung findet auch schon bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur statt, namentlich wenn die Flüssigkeit alkalische Reaktion besitzt.

[1]) Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 5. Orig.-Aufl. II, 554.
[2]) Pogg. Ann. **21**, 581.
[3]) J. prakt. Chem. **73** (1858) 491; J. B. 1858, 198.

Kupferoxyd, CuO.

Kuprioxyd, Cuprum oxydatum.

I. Durch Fällung.

Man löst eine abgewogene Menge Kupfervitriol in einer Porzellanschale in Wasser, erhitzt die Lösung auf dem Wasserbade und trägt unter Umrühren die berechnete Menge verdünnte Natronlauge ein, bis die Flüssigkeit alkalische Reaktion zeigt. Wenn der Niederschlag schwarz geworden ist, lässt man ihn absetzen, giesst die darüber stehende klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Man dekantiert noch einige Male, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat mit Bariumchlorid keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigt. Man trocknet dann den Niederschlag und erhitzt ihn in einem Tiegel bis zur schwachen Rotglut.

II. Darstellung auf trockenem Wege.

Man bringt Kupferschnitzel, zerschnittenen Kupferdraht, zusammengerolltes Kupferdrahtnetz oder ähnliches in eine Verbrennungsröhre und leitet, während man die Röhre erhitzt, Luft oder besser Sauerstoff über das Kupfer. Die Reaktion ist vollendet, wenn die eingeleitete Luft in der Röhre den Sauerstoff nicht mehr verliert, was man daran erkennen kann, dass sie bei ihrem Austritt einen vorgehaltenen glimmenden Span nicht auslöscht.

Eigenschaften: Kupferoxyd ist mattbraunschwarz und bildet je nach der Darstellungsweise ein Pulver, oder Körner, Schuppen usw. Es schmilzt erst bei 1064°. Bei niedriger Temperatur bereitet löst es sich leicht in verdünnten Säuren; stark geglühtes Kupferoxyd löst sich nur langsam in siedenden konzentrierten Säuren.

Schweizers Reagens. [1]

Man übergiesst auf nassem Wege dargestelltes, noch feuchtes Kupferhydroxyd mit so viel Ammoniakflüssigkeit von 20 Prozent, dass es sich bei häufigem Umschwenken eben auflöst. Eine solche Lösung erhält man auch bei Anwendung von basischem Kupferkarbonat. Am besten stellt man diese Lösung her durch Einleiten von Luft in Kupferspäne unter Ammoniakwasser[2]).

[1]) J. prakt. Chem. **72** (1857) 109

[2]) D.R.-P. 115 989.

Eigenschaften: Die Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak besitzt eine dunkel-lasurblaue Färbung. Sie verändert sich beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, zieht aber Kohlensäure aus der Luft an.

Kupfersuperoxyd, $CuO_2 \cdot nH_2O$.

Zur Darstellung von Kupfersuperoxyd lässt man nach Moser[1]) in eisgekühltes Wasser, in welchem Kupferhydroxyd fein verteilt ist, Wasserstoffsuperoxyd (30proz. von E. Merck) einfliessen, bis letzteres in geringem Ueberschuss vorhanden ist. Während dieser Operation ändert die Suspension ihre Färbung von grünblau über braungrün bis braun, und es entsteht, je nach der Konzentration des angewendeten Wasserstoffsuperoxydes (10—30%), eine mässige oder stärkere Sauerstoffentwicklung. Wenn sich die Farbe des Niederschlages nicht mehr ändert, was nach 5—10 Minuten meist der Fall ist, wird rasch abgesaugt und das Superoxyd durch öftere Dekantation mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis Titansulfat im Filtrate keine Gelbfärbung mehr verursacht, also die Flüssigkeit frei ist von Wasserstoffsuperoxyd. Ist die Hauptmenge des Wassertoffsuperoxydes vom Niederschlag entfernt, so hört die Sauerstoffentwicklung auf und die Substanz lässt sich nun mit reinem Wasser leicht und rasch dekantieren, da sie sich gut absetzt. Der Niederschlag wird dann über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd getrocknet. Da das Trocknen ziemlich lange dauert, zersetzt sich das Kupfersuperoxyd leicht in geringem Maße. Wäscht man mit Alkohol und Aether, so wird der Trockenprozess zwar bedeutend verkürzt, es haften jedoch die letzten Spuren des Waschmittels sehr fest und sind auch durch längeres Evakuieren kaum vollständig zu entfernen.

Eigenschaften: Kupfersuperoxyd bildet eine gelbbraune, in Wasser unlösliche, pulverige Masse, die in trockenem Zustande ziemlich beständig ist, sich aber bei gewöhnlicher Temperatur, besonders in feuchtem Zustande, in Kupferoxyd und Sauerstoff zersetzt.

Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Salpetersaures Kupfer, Cuprum nitricum.

In einem Kolben übergiesst man 1 Teil zerkleinertes metallisches Kupfer mit 9 Teilen Salpetersäure (von 30% HNO_3) und erwärmt das Gemisch gelinde im Sandbade. Sobald die Einwirkung der Salpetersäure etwas nachlässt, erwärmt man etwas stärker bis zur Lösung des Kupfers. Ist das Kupfer vollständig gelöst, so verdünnt man die Flüssigkeit mit dem gleichen Gemische destillierten Wassers, filtriert, dampft dieselbe

[1]) Z. anorg. Chem. **54** (1907) 127.

in einer Porzellanschale bis zur Salzhaut ein und lässt erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle sind, nach dem vollständigen Abtropfen zwischen Fliesspapier oder Tonplatten wiederholt zu pressen, alsdann an einem mässig warmen, trockenen Orte schnell zu trocknen und in gut verschliessbare Gefässe zu bringen. Die kleinen Mengen von Eisen, welche in dem metallischen Kupfer enthalten sind, verbleiben in den letzten Anteilen der Mutterlauge.

Eigenschaften: Tiefblaue Prismen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. An feuchter Luft zerfliessen die Kristalle. In konzentriertem Ammoniak löst sich das Nitrat mit tiefblauer Farbe auf.

Spez. Gew. der wässerigen Kupfernitratlösungen nach Franz bei 17,5° C:

Proz. $Cu(NO_3)_2$:	5	10	15	20	25	30
Spez. Gew.:	1,0452	1,0942	1,1442	1,2036	1,2644	1,3298

Die Prüfung des Präparates wird wie die des Kupfersulfates (S. 499) mit Eisen- und Alkaliverbindungen ausgeführt.

Kuprochlorid, CuCl.

Kupferchlorür, Cuprum chloratum.

1. Nach Gröger[1]) wird die Lösung von 42 g kristallisiertem Kupferchlorid in 200 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,175) und 100 ccm Wasser zusammen mit ausgeglühtem Kupferblech in einem mit Wasserverschluss versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald Entfärbung eingetreten ist, giesst man die Flüssigkeit in 2 Liter kaltes Wasser ein, bringt den Niederschlag auf ein Saugfilter, wäscht ihn (unter Ausschluss hellen Tageslichtes) erst mit reichlichen Mengen reiner verdünnter Schwefelsäure (1 : 20), dann mit absolutem Alkohol aus, saugt gut ab und trocknet rasch in einem schon geheizten Wasserbadtrockenschrank.

Dieses Verfahren ist rasch ausführbar, der Verbrauch an Alkohol gering und das gewonnene Kupferchlorür bei Abhaltung von Feuchtigkeit vollkommen luft- und lichtbeständig.

2. Man erhitzt nach M. Denigès[2]) in einem Kolben 1 Teil kristallisiertes Kupfersulfat, 1 Teil Kupferdrehspäne und 2 Teile Natriumchlorid mit 10 Teilen Wasser und filtriert oder dekantiert die farblos gewordene Lösung in 15—20 Teilen Wasser, welches zur Erhöhung der Beständigkeit der Chlorürs mit 1—2% Essigsäure versetzt ist. Nach

[1]) Z. anorg. Chem. **28** (1901) 160.

[2]) Compt. rend. **108** (1889) 567.

dem Erkalten unter Luftabschluss scheiden sich aus der Flüssigkeit schöne Tetraeder von Kupferchlorür aus, die sofort dekantiert, schnell abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. (Das Natriumchlorid kann auch durch das gleiche Gewicht Chlorkalium oder Chlorammonium ersetzt werden; im letzteren Falle eignet sich die erhaltene Lösung besonders zur Absorption von Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoff.)

Eigenschaften: Weisse, in Wasser unlösliche, schwere Tetraeder, die sich an der Luft infolge Bildung von basischem Chlorid schnell grün färben. Spez. Gew. 3,677. Es schmilzt im Röhrchen etwas unter Glühhitze ohne Zersetzung und verdampft zwischen 954° und 1032°. Aus der heissen konzentrierten salzsauren Lösung wird es durch Wasser gefällt.

Prüfung.

Die gute Beschaffenheit des Kupferchlorürs lässt sich äusserlich erkennen: es soll rein weiss, nicht grün oder braun gefärbt sein. Die salzsaure sowie die ammoniakalische Lösung soll Kohlenoxyd schnell und reichlich absorbieren.

Kuprichlorid, $CuCl_2$.

Kupferchlorid, Cuprum bichloratum.

I. Wasserfrei.

Man kristallisiert nach H. C. Jones und W. R. Veazey[1]) reines kristallisiertes Kupferchlorid zur Entfernung geringer Mengen von basischem Salz aus verdünnter Salzsäure um. Dann entwässert man die Kristalle durch Erhitzen auf 140—150° in einem trockenen Strom von Chlorwasserstoff bis zur Gewichtskonstanz. Das Salz wird dann zur Entfernung anhaftenden Chlorwasserstoffes in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd gesetzt.

Eigenschaften: Das wasserfreie Kupferchlorid bildet eine dunkelbraune, zerfliessliche Masse, die sich in Wasser oder Alkohol völlig klar löst. In Azeton löst sie sich mit dunkelgrüner, in starker Verdünnung gelber Farbe.

II. Hydratisch, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

1. Aus metallischem Kupfer.

Zur Darstellung von Kupferchlorid aus metallischem Kupfer löst man nach E. Schmidt[2]) 1 Teil Kupferdrehspäne unter Erwärmen in

[1]) Z. physik. Chem. **61** (1908) 654.

[2]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 994.

einem Gemisch von 5 Teilen reiner 25proz. Salzsäure und 2,7 Teilen reiner 25proz. Salpetersäure auf, dampft die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade so weit ein, dass ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten kristallinisch erstarrt, und kristallisiert dann den kristallinisch erstarrten Rückstand aus siedendem Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, um.

2. Aus Kupferoxyd oder basischem Kupferkarbonat.

1 Teil Kupferoxyd oder 1,4 Teile basisches Kupferkarbonat werden nach E. Schmidt[1]) in einem Kolben durch Erwärmen in 4 Teilen reiner 25proz. Salzsäure gelöst. Man filtriert die erhaltene Lösung und dampft sie auf dem Wasserbade ein, bis sich auf der Oberfläche eine Kristallhaut zu bilden beginnt. Dann lässt man erkalten und presst die ausgeschiedenen Kristalle nach dem vollständigen Abtropfen zwischen Filtrierpapier oder besser zwischen porösen Tonplatten ab.

In gut ausgebildeten Kristallen erhält man das Kupferchlorid, wenn man das erhaltene Präparat noch aus siedendem Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, umkristallisiert.

Eigenschaften: Das wasserhaltige Kupferchlorid bildet grüne, an der Luft zerfliessliche prismatische Kristalle vom spez. Gew. 2,47, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Auch von Aether wird es aufgenommen. 100 Teile Wasser lösen bei 16,1° 76,2 Teile Salz. Wenig über 100° erhitzt, verliert es sein Kristallwasser und verwandelt sich in eine braungelbe Masse von wasserfreiem Kupferchlorid.

Prüfung[2]).

In Alkohol unlösliche Verunreinigungen. Die Lösung von 5 g Kupferchlorid in 5 ccm Wasser soll durch Mischen mit 5 ccm Alkohol (90%) nicht getrübt werden.

Sulfat. Die Lösung von 1 g Kupferchlorid in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure und Bariumchloridlösung innerhalb 5 Minuten nicht getrübt werden.

Alkalimetallsalze. In eine Lösung von 3 g Kupferchlorid in 100 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (1,124) leitet man bei ca. 70° Schwefelwasserstoffgas ein, bis das Kupfer vollständig ausgefällt ist. Das Filtrat darf nach dem Eindampfen und Glühen nicht mehr als 0,002 g Rückstand hinterlassen.

Eisen. Die Lösung von 5 g Kupferchlorid in 25 ccm Wasser wird mit 2 ccm Salpetersäure (1,3) versetzt und zum Sieden erhitzt.

[1]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907), I, 994.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Dann fügt man 35 ccm Ammoniaklösung (0,96) hinzu, filtriert und wäscht das Filter mit ammoniakhaltigem Wasser bis zum Verschwinden des Kupfers aus. Ein etwa vorhandener Niederschlag wird auf dem Filter in wenig Salzsäure gelöst, das Filter mit Wasser ausgewaschen, die Lösung mit Ammoniaklösung im Ueberschuss versetzt und durch dasselbe Filter filtriert. Das Filter samt dem Niederschlag wird eingeäschert; der Glührückstand darf nicht mehr als 0,002 g betragen.

Arsen. 20 g arsenfreies, metallisches Zink werden in eine ca. 200 ccm fassende Entwicklungsflasche des Marshschen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwicklung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) in Gang gesetzt; man löst 1 g Kupferchlorid in 20 ccm Wasser, gibt die Lösung in kleinen Mengen in den Marshschen Apparat und hält die langsame Gasentwicklung etwa 1 Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reduktionsröhre zeigen.

Kuprobromid, CuBr.

Kupferbromür.

Kupferbromür wird nach Bodländer und Storbeck[1]) erhalten durch Einleiten von schwefliger Säure in verdünnte Lösungen gleicher Moleküle Kupfersulfat und Bromkalium in der Wärme, wodurch das Kuprosalz ausgefällt wird. Man wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Dekantieren mit ausgekochtem und in einer Kohlensäureatmosphäre erkaltetem Wasser unter Ausschluss der Luft, oder mit wässeriger schwefliger Säure, filtriert schnell und trocknet auf Ton über Aetzkali im Vakuum.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige Tetraeder, die in Wasser sehr wenig löslich sind und in feuchtem Zustande sich rasch oxydieren. Das Salz ist, wie Kupferchlorür, in wässerigem Ammoniak und in Salzsäure löslich.

Kupribromid, $CuBr_2$.

Kupferbromid.

Zur Darstellung von Kupferbromid löst man 16 g Kupferoxyd (oder -karbonat) in wässeriger Bromwasserstoffsäure, welche 33 g Bromwasserstoff enthält, und lässt die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten.

Eigenschaften: Schwarze, sehr zerfliessliche Kristalle, die bei gelindem Erhitzen schmelzen und dabei unter Abgabe von Brom in ein Gemisch von Kupferbromür und Kupferoxybromid übergehen. Die

[1]) Z. anorg. Chem. **31** (1902) 459.

Zersetzung des Salzes beginnt schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung in der Siedehitze. Kupferbromür ist mit smaragdgrüner Farbe in Wasser löslich, ebenso in Azeton.

Kuprojodid, CuJ.

Kupferjodür.

Man löst nach Duflos[1]) 1 Teil Kupfersulfat in Wasser auf, versetzt mit einer hinreichenden Menge wässeriger schwefliger Säure und gibt 1 Teil in Wasser aufgelöstes Jodkalium zu. Das ausgeschiedene Kupferjodür wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und über Chlorkalzium getrocknet.

Eigenschaften: Weisses Pulver, welches Wasser hartnäckig zurückhält. Bei mässigem Erhitzen wird es dunkelrot, braun, schliesslich schwarz, erhält aber beim Abkühlen schnell die ursprüngliche Farbe wieder.

Kuprosulfid, Cu_2S.

Kupfersulfür.

Nach R. F. Weinland und L. Storz[2]) reduziert man Kupfersulfid, indem man auf dem Wasserbade mit einer Lösung von tertiärem Natriumarsenit erwärmt. Zu diesem Zwecke erhitzt man das aus 25 g kristallisiertem Kupfersulfat mit Schwefelwasserstoff gefällte Kupfersulfid mit einer Lösung von 10 g arseniger Säure (das Doppelte der berechneten Menge) und 15 g Natronlauge in etwa 200 ccm Wasser. Nach etwa 1 Stunde ist die Reaktion beendet. Man filtriert das Kupfersulfür ab, wäscht sorgfältig aus und trocknet es bei 100°.

Eigenschaften: Braunschwarzes amorphes Pulver. Oxydiert sich weder beim Liegen an der Luft noch beim Trocknen bei 100°.

Kuprisulfid, CuS.

Kupfersulfid.

I. Gewöhnliches.

Man leitet in eine verdünnte, schwach salzsaure Lösung von Kupfervitriol Schwefelwasserstoff ein, bis alles Kupfer gefällt ist. An einem warmen Orte lässt man absetzen, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser aus. Man trocknet bei 100°.

---

[1]) Ann. **39** (1841) 253.

[2]) Z. anorg. Chem. **56** (1908) 429.

Eigenschaften: Das gefällte Kupfersulfid, aus kalter Kuprisalzlösung erhalten, ist braun, aus heisser grünlichbraun, nach dem Trocknen im Vakuum dunkelgrün. Feuchtes Kupfersulfid wird an der Luft langsam zu Kupfersulfat.

II. Kolloides.

1. Eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat in Ammoniak wird nach Spring[1]) mit einem Schwefelwasserstoffstrom so lange behandelt, bis alles Kupfer als Sulfid herausgefallen ist; der schwarze Niederschlag wird dann mit einer wässerigen Schwefelwasserstofflösung durch Dekantieren während einiger Wochen gewaschen. Sobald im Waschwasser keine merkliche Quantität Ammoniumsulfat oder -sulfhydrat mehr vorhanden ist, geht das Sulfid allmählich in Lösung über und schliesslich kommt man zu einer schwarzen Flüssigkeit, die eine kleine Fluoreszenz ins Grüne zeigt. Diese schwarze Flüssigkeit läuft glatt durch das Filter.

2. Nach Vanino und Hartl[2]) lässt sich eine kolloide Lösung von Kupfersulfid auch gewinnen, wenn man eine Kuprozyanidzyankaliumlösung in geeigneter Verdünnung (etwa 0,2 g Kupfersulfat auf 1000 ccm Wasser) mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Lösung besitzt eine grünlichbraune Farbe.

Eigenschaften: Die nach Spring dargestellte Lösung ist in dicker Schicht schwarz, in dünner durchsichtig und braun. Sie verträgt das Sieden ohne Zersetzung, wird aber durch wenig wässerige Salzlösung ausgeflockt. Das gefällte Produkt verliert seine Löslichkeit in Wasser schon beim Trocknen im Vakuum.

Kuprosulfat, Cu_2SO_4.

Kupferoxydulsulfat.

Man stellt reines Kuprosulfat her nach Recoura[3]) durch doppelte Umsetzung von Kuprooxyd und neutralem Dimethylsulfat bei Ausschluss von Wasser. In einem kleinen Kolben, aus welchem ein Ableitungsrohr zu einer Quecksilberwanne führt, erhitzt man 2 g zerriebenes (CuO-freies) Kuprooxyd und 20 ccm sehr reines Dimethylsulfat bei 160° unter häufigem Schütteln. Das Kupferoxydul wird hellgrau und es entwickelt sich Methyläther. Nach etwa $^1/_4$ Stunde hört die Gasentwicklung auf und im Ableitungsrohr zeigt sich eine Neigung zur Absorption. Nun hört man mit dem Erhitzen auf, da sonst Dimethylsulfat weiter auf

[1]) The Svedberg, Herstellung koll. Lösg. anorg. Stoffe, Dresden 1909, S. 403.

[2]) Ber. **37** (1904) 3622.

[3]) Compt. rend. **148** (1909) 1105; s. a. Ber. **39** (1906) 4428.

Kuprosulfat unter Bildung von Kuprisulfat reagieren würde. Man dekantiert das Dimethylsulfat, wäscht mehrmals mit wasserfreiem Aether und lässt denselben im Vakuumexsikkator verdunsten. Alle diese Operationen können an der Luft ausgeführt werden, wenn man eine dünne Schicht Aether über dem Kuprosulfat stehen lässt.

Eigenschaften: Hellgraues Pulver, das sich mit Wasser sofort in Kuprisulfat und Kupfer zersetzt. An trockener Luft verändert es sich nicht, an feuchter langsam; beim Erhitzen zersetzt es sich leicht. bei 200° geht es unter Sauerstoffaufnahme in ein schwarzbraunes Gemisch von Kupferoxyd und Kupfersulfat über.

Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Kuprisulfat, Kupfervitriol, Cuprum sulfuricum.

Da die Darstellung von reinem Kupfersulfat durch Umkristallisieren von rohem Kupfervitriol nicht zu empfehlen ist, so stellt man es nach dem Kommentar zum Deutschen Arzneibuch[1]) dar, indem man 10 Teile Kupferschnitzel mit 30 Teilen Wasser übergiesst und dazu ein erkaltetes, filtriertes Gemisch von 16 Teilen englischer Schwefelsäure und 32 Teilen Wasser gibt. Man fügt nun in kleinen Anteilen 27 Teile Salpetersäure hinzu und erwärmt anfangs gelinde, schliesslich bis zum Sieden. Nach erfolgter Lösung des Kupfers filtriert man noch heiss und erhält nun nach dem Erkalten die wasserhaltigen Kupfersulfatkristalle, die durch einmaliges Umkristallisieren von der Salpetersäure befreit werden.

In einer für viele Zwecke bequemen Form lässt sich das Kupfersulfat erhalten, wenn man die heiss gesättigte wässerige Lösung des reinen Salzes in ein 3—4faches Volumen Alkohol unter Umrühren hineinfiltriert. Das Salz scheidet sich dann als kristallinisches Pulver ab; es wird nach dem Absaugen an der Luft getrocknet.

Eigenschaften: Lasurblaue, trikline, an trockener Luft wenig verwitternde Kristalle vom spez. Gew. 2,330 von widerlichem, metallischem Geschmack und schwach saurer Reaktion. Bei längerem Erhitzen auf 25—30° bildet sich das Hydrat $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ als bläuliches, amorphes Pulver, das im Vakuum kein Wasser verliert, während das Salz mit 5 Mol. H_2O im Vakuum 4 Mol. H_2O abgibt. Bei 100° gibt Kupfersulfat 4 Mol. H_2O ab, das letzte Molekül Kristallwasser geht oberhalb 200° fort. Das wasserfreie Salz zieht mit Begierde Wasser an und kann zum Entwässern benutzt werden. In Alkohol ist es unlöslich, in Wasser ziemlich leicht löslich.

---

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) I, 454.



100 Teile Wasser lösen:

t°	Teile	
	kristall. Salz	wasserfreies Salz
0°	31,61	18,20
10°	36,95	20,92
20°	42,31	23,55
30°	48,81	26,63
40°	56,90	30,29
50°	65,83	34,14
60°	77,39	38,83
70°	94,00	45,06
80°	118,03	53,15
90°	156,44	64,23
100°	203,32	75,35

Spez. Gew. wässeriger Kupfersulfatlösungen bei 15° nach Gerlach:

% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5	8	10	15	20	25	30
Spez. Gew.	1,0319	1,0516	1,0649	1,0993	1,1345	1,1738	1,2146

Prüfung[1]).

Alkalimetalle usw. In eine Lösung von 3 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (1,124) leitet man bei ca. 70° Schwefelwasserstoffgas ein, bis das Kupfer ausgefällt ist. Das Filtrat darf nach dem Eindampfen und Glühen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen.

Eisen. Die Lösung von 5 g Kupfersulfat in 25 ccm Wasser wird mit 2 ccm Salpetersäure (1,3) versetzt und zum Sieden erhitzt. Alsdann fügt man 20 ccm Ammoniaklösung (0,96) zu, giesst die Flüssigkeit durch ein aschenfreies Filter und wäscht letzteres mit ammoniakhaltigem Wasser bis zum vollständigen Verschwinden des Kupfers aus. Das Filter samt etwa vorhandenem Niederschlag wird eingeäschert. Der Glührückstand betrage nicht mehr als höchstens 0,001 g.

Fehlingsche Lösung.

Man löst 7 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser, 3,5 g Seignettesalz in 80 ccm, ferner 1 g Aetznatron in 20 ccm Wasser. Die Lösungen werden in erwähnter Reihenfolge, zweckmässig unmittelbar vor dem Gebrauch. gemischt.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Kupfersulfat-Ammoniak, $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$.

Tetraminkuprisulfat.

Man löst 20 g Kupfervitriol in der hinreichenden Menge kalten Wassers und gibt 60 ccm 10proz. Ammoniak hinzu. Nachdem man mit absolutem Alkohol überschichtet hat, scheidet sich nach einiger Zeit das Salz aus.

Eigenschaften: Dunkelblaue Kristalle, welche bei 120 bis 125° das Kristallwasser und 2 Mol. Ammoniak verlieren; bei 260° geht sämtliches Ammoniak weg. Es löst sich in $1^1/_2$ Teilen kalten Wassers. Durch viel Wasser wird es getrübt.

Kupriammoniumsulfat, $CuSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Man löst in 40 g heissem Wasser 25 g Kupfersulfat und 13,25 g Ammonsulfat. Beim Abkühlen kristallisiert das Salz aus, in der eingeengten Mutterlauge der Rest.

Eigenschaften: Hellblaue Kristalle. Löslich in 1,5 Teilen siedenden Wassers. Das Salz verliert beim allmählichen Erhitzen auf 130° 27,13% Wasser, beim stärkeren Erhitzen färbt es sich grün und gibt Wasser und Ammonsulfat ab, schliesslich enthält es Kupferoxydul[1]).

Azetylenkupfer, Cu_2C_2.

Kuproazetylid.

Man löst nach Söderbaum[2]) reines kristallisiertes Kupfervitriol in Wasser auf. Auf je 150 ccm Wasser der Lösung gibt man 10—15 ccm einer starken Lösung von schwefliger Säure und 20—25 ccm Ammoniak (0,96). Dann erwärmt man einige Minuten auf dem Wasserbade, bis die anfangs tiefdunkelblaue Flüssigkeit nur noch schwach hellblau erscheint. Aus dieser heissen Lösung scheidet sich beim Durchleiten von Azetylen das Kupfer sofort als roter Niederschlag aus; das Azetylengas wird vor dem Einleiten durch Waschen mit Bleiazetat und mit saurer Sublimatlösung (letztere zur Entfernung beigemengten Phosphorwasserstoffes) gereinigt.

Eigenschaften: Roter, voluminöser Niederschlag. Nach dem Trocknen im Vakuum braun. Verpufft durch Schlag oder beim Erhitzen auf etwas über 100° unter Feuererscheinung und Hinterlassung des 3fachen Volumens eines sammetschwarzen, voluminösen, aus Kohlenstoff und Kupfer bestehenden Pulvers.

---

[1]) Ann. **246** (1888) 208.
[2]) Ber. **30** (1897) 3014.

Kuprozyanid, CuCN.

Kupferzyanür.

50 g kristallisiertes Kupfersulfat werden nach Erdmann[1]) in 300 ccm heissen Wassers gelöst; zu der heissen in einem Kolben befindlichen Lösung lässt man mittels eines Tropftrichters eine Lösung von 26 g Zyankalium in 50 ccm Wasser zutropfen. Das unter starkem Aufschäumen entweichende Zyangas lässt man durch ein aufwärts gebogenes, zu einer Spitze verengtes Glasrohr entweichen und entzündet es, sobald der Apparat damit gefüllt ist, an der Mündung des Rohres, um durch das giftige Gas nicht belästigt zu werden. Den ausgefallenen, weissen käsigen Niederschlag trennt man durch Dekantieren von der nur noch schwach bläulich gefärbten Lösung, wäscht ihn mit Wasser aus und trocknet ihn auf einem Tonteller.

Eigenschaften: Ziemlich luftbeständiges, im übrigen dem Kupferchlorür ähnliches weisses Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Zyangeruch.

Kuprorhodanid, CuCNS.

Kupferrhodanür.

Eine Kupfersalzlösung wird nach Buchka[2]) mit so viel wässeriger schwefliger Säure versetzt, bis die Lösung kräftig darnach riecht. Sodann fügt man so lange Rhodankaliumlösung hinzu, als eine Fällung entsteht und lässt absetzen.

Wenn eine genügende Menge schwefliger Säure vorhanden ist, so fällt sofort das weisse Kupferrhodanür aus. Sollte der Niederschlag anfangs aber noch dunkel gefärbt sein, so wartet man kurze Zeit und beobachtet, ob von selbst Entfärbung des Niederschlages eintritt. Ist dieses nach einigen Minuten noch nicht der Fall, so fügt man etwas mehr schweflige Säure hinzu, worauf sehr bald die Entfärbung des Niederschlages eintreten wird. Nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert man, wäscht mit heissem Wasser sorgfältig aus und trocknet bei 105°.

Eigenschaften: Weisses Pulver, unlöslich in Alkohol, löslich in Aether; unempfindlich gegen Licht. Bei 115° enthält es noch Wasser; völlig entwässert wird es erst beim Erhitzen in einer offenen Schale bis zur beginnenden Bräunung. Beim Erhitzen über 130° entweicht zuerst wenig Gas und Schwefel, dann viel Schwefelkohlenstoff neben Stickstoff und Zyan.

---

[1]) Anleit. z. Darst. chem. Präp. 1891, S. 9.

[2]) Lehrb. d. analyt. Chem. 1892, S. 110.

Kupferazetat, $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$.

Cuprum aceticum.

Nach E. Schmidt[1]) wird 1 Teil zerriebener Grünspan mit 5 Teilen Wasser und 1 Teil 30proz. Essigsäure zum Kochen erhitzt und der Mischung dann so viel 30proz. Essigsäure zugesetzt, dass eine vollständige Lösung des basischen Salzes erfolgt. Hierauf filtriert man die Flüssigkeit heiss und stellt sie zur Kristallisation beiseite. Die ausgeschiedenen Kristalle werden gesammelt und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Filtrierpapier getrocknet. Aus der Mutterlauge können, nach Zusatz von etwas 30proz. Essigsäure, durch Eindampfen bei mässiger Wärme weitere Kristallisationen erhalten werden.

Auch durch Lösen von 2 Teilen basischem Kupferkarbonat in einem erwärmten Gemisch von 4 Teilen 30proz. Essigsäure und 8 Teilen Wasser lässt sich Kupferazetat gewinnen.

Eigenschaften: Dunkelblaugrüne, an der Luft allmählich verwitternde prismatische Kristalle oder rhombische Säulen. Das Salz löst sich in 5 Teilen kochenden Wassers, 14 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur und in 15 bis 16 Teilen Alkohol.

Prüfung.

Eisenoxydul, Blei, Kalksalze. Die Lösung soll auf Zusatz von Ammonkarbonat nicht getrübt werden.

Fixe Alkalien. Der Glührückstand des Salzes darf an Wasser keine alkalisch reagierenden Stoffe abtreten.

Kupfersulfat. Die verdünnte Lösung darf mit Bariumchloridlösung keine Fällung geben.

Scheelesches Grün, $CuHAsO_3$.

Kupferarsenit.

Nach Scheeles Vorschrift[2]) löst man 32 Teile eisenfreies Kupfersulfat in 480 Teilen heissen Wassers, fügt eine Lösung von 11 Teilen arseniger Säure in Pottaschelösung (32 Teile Pottasche in 160 Teilen Wasser) hinzu, dekantiert und wäscht den Niederschlag (22 Teile) gut aus.

Nach Gentele löst man 100 Teile Kupfervitriol in 500 Teilen Wasser, fügt unter Umrühren eine Lösung von 10—12 Teilen arseniger Säure in 20 Teilen Pottasche (in einem Kupferkessel durch Kochen be-

[1]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 4. Aufl. (1901) II, 398.

[2]) Muspratt, Band IV (1893), 2249.

reitet), dann Kalilauge hinzu, welche man durch Behandlung von 90 Teilen kalzinierter Pottasche oder 140 Teilen kristallisierter Soda mit 60 Teilen Kalk erhalten hat, lässt absetzen, wäscht 3—6mal mit frischem Wasser aus, filtriert auf Leinen, presst die Masse zu 7—10 mm dicken Kuchen, trocknet diese, von den Presstüchern abgenommen, auf Brettern, dann auf einem Trockenofen, weil dann die Farbe noch nachdunkelt und glänzender wird. Ausbeute 49—50 Teile Farbe.

Eigenschaften: Zeisiggrünes Produkt von nicht ganz konstanter Zusammensetzung. Unlöslich in Wasser. Von Kalilauge wird es mit blauer Farbe gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen, schneller beim Erwärmen, Kupferoxydul aus.

Schweinfurtergrün, $(CH_3 \cdot COO)_2Cu \cdot 3Cu(AsO_2)_2$.

Cupriazetoarsenit.

Man behandelt nach Avery[1]) Essigsäure mit frischgefälltem Kupferhydroxyd im Ueberschuss und filtriert, löst arsenige Säure in siedender Natronlauge, fügt einen Tropfen Phenolphthaleïn hinzu und tropft verdünnte Essigsäure ein, bis die Farbe gerade verschwunden ist, mischt die heissen Lösungen, in solchem Verhältnis, dass 4 Mol. Kupferoxyd auf 3 Mol. arsenige Säure kommen und lässt mehrere Tage stehen.

Eigenschaften: Das Schweinfurtergrün ist ein kristallinisches, smaragdgrünes, licht- und luftbeständiges Pulver, das sich in Wasser nicht löst und äusserst giftig ist. Bei längerem Kochen mit Wasser färbt es sich unter Verlust von Essigsäure braun.

Silber, Ag.

Argentum.

I. Gewöhnliches Silber.

1. Aus kupferhaltigen Legierungen erhält man nach Stas[2]) reines Silber, wenn man in verdünnter, kochender Salpetersäure löst, eindampft und die erhaltene Salzmasse schmilzt. (Zerstörung von Platinnitrat.) Nach dem Erkalten wird in überschüssigem, stark verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung 48 Stunden sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit wird hierauf durch doppeltes Filtrierpapier filtriert und mit so viel Wasser verdünnt, dass sie nicht mehr als 2% Silber enthält. Um die Menge Ammoniumsulfit kennen zu lernen, die erforderlich ist, um

[1]) J. Am. Chem. Soc. 28 (1906) 1159.

[2]) Unters. über die Gesetze der chem. Proport. 1867.

das Silber völlig zu fällen, wird ein bestimmtes Volumen ammoniakalischer Ammoniumsulfitlösung zum Kochen erhitzt und diejenige Menge Kupfer- und Silberlösung bestimmt, die durch das Salz entfärbt wird. Dann wird die ganze Menge der Silberlösung mit der berechneten Menge ammoniakalischer Ammoniumsulfitlösung versetzt und das Gemisch in einem luftdicht verschlossenen gläsernen Gefäss 48 Stunden sich selbst überlassen. $^1/_3$ des Silbers scheidet sich hierbei in Form eines Regens von wassergrauem, oft sehr glänzendem Silber aus. Man dekantiert und scheidet das übrige Silber durch Erwärmen der Lösung auf 60—70° aus. Nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser wird das gefällte Silber mehrere Tage mit Ammoniak erwärmt und hierauf von neuem mit Wasser gewaschen.

2. Darstellung durch Fällen als Chlorsilber und Reduktion des letzteren. Um aus Silber, welches Gold, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Zink usw. enthalten kann, reines Metall zu erhalten[1]), löst man es in verdünnter Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit destilliertem Wasser und lässt einige Zeit ruhig stehen, wobei sich Gold, Zinnsäure, Antimonoxyde, basisches Wismutnitrat, Silbersulfid usw. absetzen. Nach dem Klären filtriert man durch ein doppeltes oder dreifaches Filter in ein geräumiges Glas und fällt mit Salzsäure (nicht Chlornatrium) in geringem Ueberschuss Chlorsilber aus, wobei, wenn man Flüssigkeit und Niederschlag erhitzt, in dem entstehenden Königswasser sich fremde Metalle lösen. (Wendet man Chlornatrium zur Fällung an, so können Bleichlorid, basisches Wismutchlorid und basisches Antimonchlorid sich ausscheiden.) Das Chlorsilber wird mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und jedesmal mit heissem, destilliertem Wasser unter Umrühren und Dekantieren bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, bis sich mit Ferrozyankalium kein Kupfer mehr nachweisen lässt.

Das so erhaltene reine Chlorsilber kann man nach einer der folgenden Methoden zu Silber reduzieren:

a) Man rührt das reine Chlorsilber in einer Porzellanschale mit Wasser an, gibt Natronlauge zu, erhitzt zum Sieden und gibt von Zeit zu Zeit unter ständigem Umrühren kleine Stückchen Traubenzucker zu. Die Flüssigkeit muss immer alkalisch bleiben, ein Ueberschuss von Traubenzucker ist zu vermeiden. Metallisches Silber setzt sich als graue, körnige Masse zu Boden. Das Ende der Umwandlung erkennt man daran, dass eine kleine Probe des Silbers nach dem Filtrieren und Auswaschen (mit kochendem Wasser) sich klar in verdünnter, reiner Salpetersäure löst. Das Silber wird dann in der Schale durch öfteres

---

[1]) B. Kerl, Muspratt, Band 7 (1900) 1634.

Dekantieren bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen; dann wird filtriert, nochmal ausgewaschen, bei 100° getrocknet und endlich das krümelige Silber zusammengeschmolzen.

b) Man rührt das Chlorsilber nach Vanino mit verdünnter wässeriger Natronlauge an und fügt eine wässerige Lösung von Formaldehyd (Formalin) hinzu. Nach kurzer Zeit (besonders beim Erwärmen auf dem Wasserbade) entsteht metallisches Silber als schwarzes, lockeres Pulver, das beim Reiben metallischen Glanz annimmt[1]).

c) Nach Mulder und Varrentrapp[2]) mengt man 1 Teil des feuchten Chlorides mit $^1/_2$ Teil trockener Soda, trocknet das Gemisch und verreibt es mit $^1/_6$ Teil Kaliumnitrat. Dann wird ein Porzellantiegel, der — von weissem Sand umgeben — in einen hessischen Tiegel gestellt ist, zum Glühen erhitzt und das Gemenge mit einem silbernen Löffel vorsichtig eingetragen, so dass kein Ueberschäumen eintritt; infolge der Heftigkeit der Reaktion findet ein Verlust durch Verspritzen statt. Schmilzt die Masse ruhig, so wird mit dem Rohr einer Tonpfeife umgerührt. Das Silber sinkt zu Boden und man giesst, nachdem der Tiegel etwas erkaltet ist, entweder in Wasser oder in tönerne Formen aus. Damit nicht Sand in das Wasser fällt, ist dieser im Tiegel mit einer Schicht von gebranntem Borax bedeckt, der auf dem Sand eine feste Decke bildet. Das Metall wird noch mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Die durch Giessen in Formen erhaltenen Zaine müssen gebürstet werden.

Wenn es nicht auf absolute Reinheit des Silbers ankommt, kann man das Chlorid auch im hessischen Tiegel niederschmelzen, der mit Boraxglas überzogen oder mit Kreide bzw. Kaolin eingerieben wird.

II. „Molekulares“ Silber.

Das in der organischen Chemie zuweilen angewendete sog. „molekulare“ Silber erhält man nach Wislicenus[3]) am besten, wenn man kalt gefälltes Chlorsilber durch oftmaliges Dekantieren mit reinem Wasser behandelt und unter Wasser durch reines Zink zersetzt. Das ausgeschiedene Silber wird vom Zink abgeschlämmt und allmählich auf 150° erhitzt.

Sehr gut ist folgendes, von M. Gomberg und L. H. Cohne[4]) stammende Verfahren: Man bringt gut ausgewaschenes Chlorsilber in ein Batterieglas, überschichtet es mit Wasser und stellt eine feinporige Ton-

[1]) Ber. **31** (1898) 1764.
[2]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893.
[3]) Ann. **149** (1869) 220.
[4]) Ber. **39** (1906) 3287.

zelle, die mehrere Zinkstangen enthält, darüber. Dann versenkt man ein Platinblech in das Chlorsilber und schliesst den Strom durch Umwickeln des Zinks mit einem an das Platinblech gelöteten Platindraht. Wird die Reaktion durch Zugabe einiger Tropfen Salzsäure zu dem in der Zelle befindlichen Wasser beschleunigt, so können 250 g Chlorsilber in wenigen Tagen verarbeitet werden. Mit Hilfe eines Hebers erhält man das Niveau in der Zelle etwas tiefer als im Batterieglas, wodurch sich die Diffusion des Zinkchlorids nach aussen auf ein Minimum beschränkt. Das graue, pulverige Silber wird mit Wasser und — um Spuren von nicht reduziertem Chlorsilber zu entfernen — mit Ammoniak, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen, darauf im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure und schliesslich bei 150° getrocknet.

III. Darstellung von Silberspiegeln.

1. Man verfährt nach Kayser[1]) folgendermassen: Man löst 10 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser, setzt bis zum schwachen Opalisieren Ammoniak hinzu und verdünnt auf 1 Liter. Die Reduktionsflüssigkeit entsteht bei $^1/_2$stündigem Kochen einer Lösung von 20 g Seignettesalz und 26 g Kandiszucker in 200 ccm Wasser und Verdünnen auf 1 Liter. Man mischt gleiche Volumina dieser beiden Lösungen und giesst schnell auf das Glas. Nach 15—20 Minuten ist der Spiegel fertig.

2. Man verwendet nach Wadsworth[2]) eine Lösung von 90 g Zucker in 1 Liter Wasser, die man mit 4 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,22) und 175 ccm Alkohol versetzt. Als zweite Lösung dient eine ammoniakalische Silbernitratlösung (3 Teile Ammoniak [spez. Gew. 0,88] auf 4 Teile Silbernitrat), der man vor dem Gebrauch noch Kalilauge im Verhältnis 5 g KOH zu 1 g $AgNO_3$ zusetzt.

3. Nach Böttger[3]) kann man ein Glas in 10 Minuten versilbern, wenn man es in ein Gemisch folgender zwei Lösungen bringt: a) 4 g Silbernitrat, gelöst in der eben notwendigen Menge wässerigen Ammoniaks, versetzt mit 1 g Ammonsulfat und 350 g Wasser; b) 1.2 g reine Stärke oder reiner Traubenzucker, gelöst in 350 g destilliertem Wasser und versetzt mit 3 g reinem Kaliumhydroxyd.

IV. Kolloides Silber.

1. Nach Carey Lea[4]) kann man kolloides Silber auf folgendem Wege erhalten: 200 ccm einer 10proz. Silbernitratlösung werden in einem Becherglase mit einer Mischung von 200 ccm einer 30proz. Ferrosulfat-

[1]) Z. angew. Chem. **1890,** 541; Chem. Ztg. **1892,** 1623.
[2]) Z. angew. Chem. **1895,** 106.
[3]) J.-B. **1885,** 2110.
[4]) Am. J. sci. (Sill.) (3) **38,** 47; J.-B. **1889,** 581.

lösung, 280 ccm einer 40proz. Natriumzitratlösung und etwa 50 ccm einer 10proz. Natronlauge versetzt. Der entstehende Niederschlag ist nur vorübergehend schön lilafarbig; er hält sich unter der Mutterlauge einige Zeit und wird auf dem Filter blau, ohne unlöslich zu werden. Man wäscht ihn mit Salzlösung, am besten mit Ammoniumnitrat. Er ist dann in reinem Wasser sofort mit blutroter Farbe löslich; der Zusatz von 5 bis 10% eines Salzes macht ihn wieder unlöslich. Der durch wiederholtes Lösen in reinem Wasser und Fällen mit Ammoniumnitrat und schliesslich durch Auswaschen mit 95proz. Alkohol gereinigte Niederschlag ist noch löslich, aber weniger leicht als vorher. Er enthält (im Mittel) 97,2% Silber, der Rest ist Eisenoxyd und Zitronensäure.

2. Nach einer anderen Vorschrift von Carey Lea[1]) löst man in 2 Liter Wasser 40 g Natriumhydroxyd und ebensoviel Dextrin, und setzt zu dieser Lösung eine solche von 28 g Silbernitrat in wenig Wasser nach und nach hinzu, wobei eine glatte Lösung erhalten wird. Obwohl die Flüssigkeit weniger als 1% Silber enthält, ist sie absolut schwarz; beim Verdünnen wird sie rot, bei stärkerer Verdünnung gelblich. Von den verschiedenen Dextrin-Sorten wirkt die gewöhnliche braune am besten.

3. Nach L. Vanino kann man zweckmässig Citarin (anhydromethylenzitronensaures Natrium) hiezu verwenden, indem man z. B. 100 ccm Wasser, 8 Tropfen einer $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung, 2 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge mit 1 ccm Citarinlösung (2,5 : 100) erhitzt. Es entsteht hiebei eine rote Färbung[2]).

Eigenschaften: Silber ist in reinem Zustande ein weiches Metall, das sehr dehnbar ist. Schmelzpunkt 990°; spez. Gew. 10,48. Gegen Wasser ist es vollkommen beständig; an der Luft überzieht es sich langsam mit einer dünnen Schicht von Schwefelsilber.

Prüfung.

Die Lösung von 2 g Silber in möglichst wenig Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) soll farblos sein und keinen unlöslichen Rückstand (Antimon, Zinn) aufweisen. Durch Zusatz von Wasser darf keine Trübung (Wismut) eintreten. Nach der Fällung des Silbers als Chlorsilber soll das Filtrat beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Ein etwa verbleibender Rückstand wird nach dem Lösen in Säure mit Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Ammoniumsulfid geprüft.

[1]) Phil. Mag. (5) **31**, 497; Am. J. sci. (Sill.) (3) **41**, 482.

[2]) Kolloid-Ztschr. **20** (1917) 122; s. a. F. Bertele, Dissertation, Erlangen 1920.

Silberoxyd, Ag_2O.

1. Man fällt die Lösung von reinem Silbernitrat durch eine Lösung von salzsäurefreier Kalilauge oder von Bariumhydroxyd, wäscht den Niederschlag aus und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

2. Eine konzentrierte Lösung von 500 g Silbernitrat wird mit einer verdünnten Lösung von 125 g Natriumhydroxyd versetzt und der Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen[1]). Das benutzte Wasser wird vorher durch Durchsaugen von kohlensäurefreier Luft von Kohlensäure befreit. Nach dem Auswaschen wird ein grosser Teil des anhängenden Wassers erst durch Saugen, dann durch Zentrifugieren entfernt. Das Silberoxyd wird zunächst in eine tubulierte Retorte gefüllt, die mit einer Woulffschen Flasche als Vorlage verbunden wird. Diese Flasche wird durch ihre andere Oeffnung mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung gesetzt. Die Retorte wird dann in ein Wasserbad von 85—88° eingetaucht und ein trockener, kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Die Trocknung wird 78 Stunden fortgesetzt.

Eigenschaften: Braunes Pulver, nach dem Trocknen zwischen 60 und 80° fast schwarz, nach E. Höst Madsen dunkelbraun mit einem dunkelvioletten Ton. Es löst sich etwas in Wasser und erteilt ihm metallischen Geschmack und alkalische Reaktion. Beim Liegen in feuchtem wie in trockenem Zustande vollkommen beständig, zersetzt sich Silberoxyd aber am Licht oder in der Glühhitze in Sauerstoff und Metall. Beim Erhitzen im Luftstrom zersetzt es sich schon bei 250°. Durch Formaldehyd wird es bei Gegenwart von Alkali zu Silber reduziert[2]).

Silberdioxyd, Ag_2O_2.

Silberperoxyd.

Versetzt man Silbernitratlösung mit Kaliumpersulfat[3]), so entsteht allmählich ein schwarzer Niederschlag von Silberperoxyd. Zunächst bildet sich in der Lösung Silberpersulfat, das durch das Wasser zersetzt wird ($Ag_2S_2O_8 + 2H_2O = Ag_2O_2 + 2H_2SO_4$).

Eigenschaften: Amorphe, schwarze Substanz. Löst sich in Salpetersäure zu einer tiefbraunen, in der Kälte haltbaren Flüssigkeit, die bei starkem Verdünnen mit Wasser wieder Silberdioxyd abscheidet.

1) Z. anorg. Chem. **79** (1913) 195.
2) Vanino, Ber. **36** (1903) 3304.
3) H. Marshall, J. Chem. Soc. **59** (1891) 775.

Silberazid, AgN_3.

Stickstoffwasserstoffsaures Silber.

Silberazid fällt quantitativ aus der verdünnten salpetersauren Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Zusatz von Silbernitrat[1]).

1. Nach Angelo Angeli[2]) setzt man zu einer kalt gesättigten Lösung von Silbernitrit eine Lösung von Hydrazinsulfat, worauf sich sofort Silberazid in Form weisser Nadeln ausscheidet. Der Versuch lässt sich auch im Reagenzglas ausführen.

2. Nach Sabanjeff[3]) erhitzt man gelinde 1,5 Hydrazinsulfat mit 4 ccm Salpetersäure (1,3) in einem Reagenzglase mit rechtwinkelig gebogenem Gasableitungsrohre. Die entweichenden Gase leitet man in ein zweites mit etwas Silbernitratlösung gefülltes Reagenzrohr. Das Silberazid fällt als weisser, kräftiger Niederschlag aus, den man mit Wasser, Alkohol und Aether auswäscht. Die Waschmittel bringt man in einem Reagenzrohre in Anwendung.

Eigenschaften: Farblose Kristallnadeln. Ungemein explosiv; die Nadeln explodieren (unter grüner Lichterscheinung) schon beim Zerbrechen. Die Detonation, welche wenige Milligramm beim Schlagen oder Erhitzen verursachen, ist beispiellos heftig.

Berthollets Knallsilber, Ag_3N und Ag_2NH.

Stickstoffsilber.

I. Amorphes, pulveriges Knallsilber.

Man fällt Silberoxyd mittels Kalkwasser aus Silbernitratlösung, entzieht ihm die anhaftende Feuchtigkeit mit Filtrierpapier und übergiesst es mit reinem, sehr starkem wässerigen Ammoniak, wobei ein Geräusch entsteht wie beim Löschen des Kalkes mit Wasser. Nach 12 Stunden löst man das auf der Oberfläche der Flüssigkeit gebildete Häutchen mit frischem wässerigen Ammoniak auf, giesst die Flüssigkeit ab und verteilt das auf dem Boden des Gefässes befindliche Knallsilber noch feucht und in kleinen Anteilen auf Filtrierpapier[4]).

Man kann auch folgendermassen verfahren: Man löst frisch gefälltes Chlorsilber in wässerigem, konzentriertem Ammoniak, fügt zur Lösung nach und nach festes Kaliumhydroxyd, solange dieses noch Auf-

---

[1]) Th. Curtius, Ber. **23** (1890) 3027.
[2]) Atti dei Linc. (5) **2**, I, 569; J.-B. **1893**, 334.
[3]) Z. anorg. Chem. **20** (1899) 28.
[4]) Berthollet, Crell. Ann. **1788**, 2, 390.

brausen verursacht, verdünnt die schwarz getrübte Flüssigkeit mit Wasser, filtriert sie, wäscht das schwarze Pulver auf dem Filter und verteilt es noch in feuchtem Zustande in kleine Mengen[1]).

II. Kristallisiertes oder kristallinisches Knallsilber.

Man löst Silberoxyd in konzentriertem wässerigen Ammoniak und lässt entweder an der Luft stehen oder man erwärmt auf dem Wasserbade, oder man fällt mit Alkohol[2]).

E i g e n s c h a f t e n: Das amorphe Knallsilber bildet ein schwarzes Pulver, welches durch geringe Veranlassungen, wie Berührung, Stoss, Reiben, Erwärmen oder Elektrizität augenblicklich heftig explodiert. In feuchtem Zustande ist es weniger explosiv.

Das kristallisierte Knallsilber bildet schwarze, fast metallglänzende, undurchsichtige Kristalle, welche bei der geringsten Berührung, sogar schon beim Schütteln der Flüssigkeit, in welcher sie sich bilden, mit grosser Heftigkeit detonieren. Hat sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine kompakte Kruste gebildet, so explodiert das Produkt sofort, wenn beim Abgiessen diese Kruste zerbricht.

Silberhyponitrit, $Ag_2N_2O_2$.

Untersalpetrigsaures Silber, Nitrosylsilber.

Die Darstellung von Silberhyponitrit führt man nach H a n t z s c h und K a u f m a n n[3]) folgendermassen aus: Man lässt zu der mit Kältemischung gut gekühlten Lösung von 20 g reinem käuflichen Natriumnitrit und 10 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise flüssiges, aus 16 g Natrium und 2500 g Quecksilber bereitetes Natriumamalgam langsam und unter starker Bewegung der Flüssigkeit (Rührer mit Turbine!) fliessen, was ungefähr $^3/_4$ Stunden beanspruchen soll. Dann wird vom Quecksilber getrennt und bei 0° so lange mit verdünnter Salpetersäure versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagiert. Zur Entfernung des stets vorhandenen Hydroxylamins setzt man unter Umrühren und Kühlung so lange Quecksilberoxyd hinzu, bis neue Mengen nicht mehr verändert werden, d. h. bis der sich schnell zu Boden setzende Niederschlag die gelbe Farbe des Quecksilberoxydes behält. Dann wird auf der Nutsche abgesaugt, die klare Lösung mit Salpetersäure genau neutralisiert und sofort mit Silbernitratlösung versetzt. Der entstehende, intensiv gelbe Niederschlag ist schon annähernd reines Silberhyponitrit. Man filtriert, wäscht wieder-

[1]) L. A. C., J. Pharm. **13**, 615.
[2]) F. R a s c h i g, Ann. **233** (1886) 93.
[3]) Ann. **292** (1896) 320.

holt auf dem Filter und in einem Erlenmeyerkolben mit heissem Wasser aus, löst dann mit sehr verdünnter, auf 0° abgekühlter Salpetersäure, filtriert schnell und fällt mit Ammoniak. Durch einmalige Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens erhält man vollkommen reines Silberhyponitrit. Ausbeute 6 bis 7 g.

Eigenschaften: Hellgelbe, dichte, flockige Substanz. In Wasser sehr schwer löslich (etwas leichter als Chlorsilber).

Silbernitrit, $AgNO_2$.

Salpetrigsaures Silber.

Man vermischt lauwarme Lösungen von 10 Teilen Kaliumnitrit und 16 Teilen Silbernitrat und kristallisiert das ausgefallene durch etwas Silberoxyd verunreinigte Silbernitrit aus Wasser von etwa 70° um.

Eigenschaften: Haarfeine, hellgelbe (fast weisse) Nadeln, die sich am Licht und an der Luft unter Bildung von Nitrat und von Metall schwärzen. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur nur ziemlich wenig löslich. Nach A. Naumann und A. Rücker[1]) lösen sich in 1 Liter Wasser 3,18 g.

Silbernitrat, $AgNO_3$.

Salpetersaures Silber, Argentum nitricum, Höllenstein.

1. Aus reinem Silber. Man löst reines Silber in reiner, mässig konzentrierter Salpetersäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene.

2. Aus kupferhaltigem Silber. Kupferhaltiges Silber wird in mässig konzentrierter Salpetersäure bis zu deren Sättigung gelöst. Dann fällt man aus einem Teil der Lösung mit Kalilauge kupferhaltiges Silberoxyd, wäscht dasselbe aus und digeriert es mit dem übrigen Teil der Silberlösung, wodurch das Kupfer gefällt wird. Die filtrierte, farblose Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen reines Nitrat. Zur Gewinnung des dem gefällten Kupferoxyd beigemengten Silbers wird in Salzsäure gelöst, wobei Chlorsilber zurückbleibt, das, wie im Kapitel „Silber" (s. Seite 504) angegeben ist, verarbeitet wird.

Eigenschaften: Farblose, rhombische Tafeln vom spez. Gew. 4,3554, die bei 224° schmelzen. Sie halten sich am Licht unverändert, wenn sie nicht mit organischen Substanzen in Berührung kommen. Es ist daher jede Berührung mit der Hand zu vermeiden. Das Salz schmeckt herb metallisch, wirkt ätzend und ist giftig.

Leicht löslich in Wasser.

---

[1]) Ber. 38 (1905) 2292.

100 Teile Wasser von

0,0°	lösen	121,9	Teile	$AgNO_3$ [1])
19,5°	„	227,3	„	„
54,0°	„	500,0	„	„
85,0°	„	714,0	„	„
110,0°	„	1111,0	„	„

Die wässerige Lösung reagiert neutral. Auch in Alkohol etwas löslich.

Löslichkeit von Silbernitrat in wässerigem Alkohol nach Eder [2]):

% Gehalt des Lösungsmittels an Alkohol	Temperatur	Gewichtsmenge $AgNO_3$ in 100 g des Lösungsmittels
8,5	15°	158
16,3	15°	107
33,4	15°	56,4
73,6	15°	10,3
92,5	15°	3,8
92,5	50°	7,3
92,5	75°	18,3

100 Teile absoluter Alkohol lösen bei 19° 3,1 Teile Silbernitrat.

Prüfung [3]).

Chlorid. 5 g in 5 ccm Wasser gelöst und in 100 ccm Wasser gegossen, dürfen keine Trübung oder Opaleszenz hervorrufen.

Salpeter. Werden 0,5 g Silbernitrat in 0,5 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Alkohol vermischt und etwas geschüttelt, so soll weder eine Trübung der Flüssigkeit noch eine Abscheidung entstehen.

Kupfer-, Blei- oder Wismutsalze. Eine Lösung von 1 g Silbernitrat in 5 ccm Wasser, die mit 10 ccm 10proz. wässerigen Ammoniaks versetzt ist, soll klar und farblos bleiben.

Durch Salzsäure nicht fällbare Substanzen. 2 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt, versetzt man mit 3 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124). Nach dem Abfiltrieren vom Chlorsilber soll das eingedampfte Filtrat keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Bemerkung. Silberflecken an den Händen und in der Wäsche beseitigt man durch Betupfen mit Zyankaliumlösung (jedoch nur bei Nichtvorhandensein wunder Hautstellen!). Mehrere Tage alte Silberflecke betupft man mit Jodtinktur, dann mit Natriumthiosulfatlösung und wäscht zuletzt mit wässerigem Ammoniak.

[1]) Kremers, Pogg. 92 (1854) 499.

[2]) J. prakt. Chem. 17 (1878) 45.

[3]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Silbersubfluorid, Ag_2F.

Nach Wöhler[1]) werden 17 g Silbernitrat (= 10,7 g Silber) in 100 ccm Lösung mit Sodalösung kalt gefällt, um Bildung schwerer löslichen Oxyds zu vermeiden, ausgewaschen, und der Rückstand mit reiner Flußsäure in einer Platinschale gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert und filtriert (Trichter. Schalen. Rührstäbe und Aufbewahrungsgefässe sind aus Platin). Das abgepasste Silber — etwa 3 g — wird mit der 4 g Silber entsprechenden Menge Silberfluoridlösung auf schwach siedendem Wasserbade unter Rühren eingedampft, bis sich den bronzegrünen Silbersubfluoridkriställchen gelbbraune Krusten von Fluorsilber zuzugesellen eben beginnen. In einem engen Filtrierröhrchen (oben 7 mm, Ansatz 3 mm) mit engmaschigem Platindrahtnetz als Filtermaterial wird abfiltriert, dabei das Röhrchen oben mit einem Chlorkalziumrohrabschluss geschützt und 4—5mal mit je 1—2 ccm absolutem Alkohol (frisch über Kalzium destilliert und über Kupfersulfat aufbewahrt) gedeckt, dann abgesaugt, mit absolutem trockenen Aether mehrfach nachgedeckt und dieser abgesaugt. Unter Verwerfung der dünnen Oberflächenschicht wird der Rest auf Filterpapier im Vakuum über Schwefelsäure zwei Stunden getrocknet und in zugeschmolzenem Glasrohr aufbewahrt.

Eigenschaften: Bronzegrüne Kristalle, die in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind und trocken gegen Licht unempfindlich und monatelang haltbar sind.

Silberfluorid, AgF.

Fluorsilber.

I. Dihydrat, $AgF \cdot 2H_2O$.

Am besten stellt man nach L. Vanino und P. Sachs[2]) das Dihydrat dar aus dem Tetrahydrat. Dieses Salz schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur in seinem Kristallwasser. Stellt man das geschmolzene Salz in einen Exsikkator und evakuiert, so scheiden sich schon nach einer Stunde ziemlich grosse, sechsseitige Kristalltäfelchen ab. Lässt man die Kristallisation durch beständiges Evakuieren sich schneller vollziehen, so bilden sich dünne, glashelle Kristallaggregate.

Eigenschaften: Ziemlich unbeständig und an feuchter Luft zerfliesslich. Gibt bei längerem Stehen über Schwefelsäure, besonders im Vakuum, Wasser und Fluorwasserstoff ab, schwärzt sich durch Ausscheidung von Silber und verwandelt sich oberflächlich in Oxyfluorid.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **78** (1912) 239; s. a. Compt. rend. **110** (1890) 1337; Z. anal. Chem. **50** (1911) 626; Bull. soc. Chim. (4) **11** (1912) 845; Z. anal. Chem. **53** (1914) 154, 375.

[2]) P. Sachs, Dissertation, München 1913.

II. Tetrahydrat, $AgF \cdot 4H_2O$.

Silberfluoridtetrahydrat erhält man nach L. Vanino und P. Sachs[1]), wenn man aus Silbernitrat und Natriumbikarbonat dargestelltes Silberkarbonat nach sorgfältigem Absaugen, Auswaschen und Trocknen (möglichst unter Lichtabschluss) in reine konzentrierte Flußsäure in kleinen Portionen einträgt (annähernd bis zur Neutralisation). Ein kleiner Teil des Silberkarbonates wird bei diesem Prozess schon zersetzt. Die Lösung wird alsdann auf dem Sandbade zur Trockene eingedampft, wobei sich eine braune, feste, ziemlich kompakte Masse von wasserfreiem Fluorsilber bildet. Gibt man zu dieser Masse wenig Wasser, so löst sich unter grosser Wärmeentwicklung das leicht lösliche Fluorsilber zum Teil auf, zum Teil geht es in eine harte Masse über, die infolge von Kristallwasseraufnahme so fest wird, dass sie nur mehr schwierig zu zerkleinern und selbst mit Wasser nur allmählich in Lösung zu bringen ist. Filtriert man die Lösung ohne Anwendung von Glasgefässen ab und lässt sie in eine mit Eis gekühlte Platinschale tropfen, so kristallisiert das Tetrahydrat in schönen, langen, nadelförmigen Kristallen aus.

Eigenschaften: Das Salz ist nur bei 0° beständig; bei höherer Temperatur zerfliesst es in seinem Kristallwasser.

Silberchlorid, AgCl.

Chlorsilber.

I. Gewöhnliches.

Chlorsilber erhält man durch Zusatz von wässeriger Salzsäure oder Chlornatriumlösung zur Silbernitratlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht; man filtriert, wäscht und trocknet unter Lichtabschluss.

Eigenschaften: Weisses, amorphes, lichtempfindliches, in Wasser und in verdünnter Säure fast unlösliches Pulver vom spez. Gew. 5,5. Bei 487° schmilzt das Chlorsilber zu einer hornartig erstarrenden Masse.

II. Kolloides.

Nach der Vorschrift der chemischen Fabrik von Heyden[2]) versetzt man die dunkle Lösung von kolloidem Silber so lange mit Chlorwasser, bis Entfärbung eintritt. Man erhält so weisse bis hellgelbe Flüssigkeiten, die in genügend verdünntem Zustande durchsichtig sind und opalisieren. Durch Zusatz einer kleinen Menge von Mineralsäuren oder Salzlösung wird das Chlorsilber in der gewöhnlichen unlöslichen Form gefällt. Fällt man aber mit Natriumazetat oder durch Gelatine und Ammoniumzitrat, so ist das gefällte Chlorsilber noch löslich.

[1]) Dissertation, München 1913.

[2]) P. Sachs, D. R.-P. 103406 (1897); C.-B. 1899, II, 497.

Chlorsilberammoniak, $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$.

Da sich beim Verdunsten oder Eindampfen einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak nur Chlorsilber ausscheidet, so erwärmt man nach G. Bodländer[1]) in einer verschlossenen Flasche eine konzentrierte Ammoniakflüssigkeit, die mindestens 8,5% Ammoniak enthält, mit einem Ueberschuss von gefälltem Chlorsilber. Es geht von diesem mehr in Lösung als bei gewöhnlicher Temperatur und beim Abkühlen scheiden sich farblose, durchsichtige Prismen aus.

Besser ausgebildete Kristalle erhält man, wenn man eine Lösung von Chlorsilber in überschüssigem konzentrierten Ammoniak vorsichtig mit Alkohol überschichtet und längere Zeit stehen lässt; es ziehen sich dann bis 3 cm lange Säulen von der Grenzfläche der Flüssigkeiten in die untere Lösung hinein. Vermischt man aber die Lösung schnell mit dem Alkohol, so scheiden sich kleine, glänzende Schüppchen von der Zusammensetzung $2\,AgCl \cdot 3NH_3$ aus und daneben oder, bei ungeeigneten Mischungsverhältnissen, ausschliesslich findet auch eine Ausscheidung von käsigem Chlorsilber statt.

Eigenschaften: Die prismatischen Kristalle zerfallen an der Luft sofort unter Abgabe von Ammoniak; es bleibt undurchsichtiges zerreibliches Chlorsilber zurück.

Silberbromid, $AgBr$.

Bromsilber.

Bromsilber erhält man, wenn Silbernitratlösung mit der hinreichenden Menge Bromwasserstoffsäure (oder Alkalibromidlösung) gefällt wird. Man wäscht gut aus und trocknet unter Lichtabschluss. Beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in Quecksilbernitratlösung scheidet sich das Bromsilber kristallisiert aus.

Eigenschaften: Je nach der Darstellung pulverig gelber oder körnig-weissgelber Niederschlag, der in Wasser und verdünnter Säure unlöslich ist, dagegen löslich in Ammoniak (1 g Bromsilber: 250 g Ammoniak, spez. Gew. 0,959) und Piperidin. Spez. Gew. 6,39 bis 6,52. Bei 420° schmilzt es zu einer rötlichen Flüssigkeit.

Silberjodid, AgJ.

Jodsilber.

Jodsilber stellt man dar, indem man zu reiner Silbernitratlösung eine wässerige Lösung von Jodkalium gibt, so dass letzteres etwas im Ueberschuss vorhanden ist. Der blassgelbe Niederschlag wird gut ausgewaschen und getrocknet.

[1]) Z. phys. Chem. 9 (1892) 730.

Eigenschaften: Hellgelber, amorpher, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag. In konzentrierter Jodkaliumlösung, ebenso in konzentrierter Silbernitratlösung ist das Jodsilber löslich; ferner in Methylamin[1]). Spez. Gew. 5,50 bis 5,67. Bei 550° schmilzt das Jodsilber zu einer gelben, bei höherer Temperatur rotbraunen Flüssigkeit.

Azetylensilber, Ag_2C_2.

Silberazetylid.

Reines Azetylensilber stellt man nach R. T. Plimpton[2]) dar, indem man in eine wässerige Lösung von Silberazetat Azetylen einleitet, das man vorher gewaschen hat (s. Azetylenkupfer S. 500).

Eigenschaften: Schneeweisses, amorphes Pulver, das in trockenem Zustande leicht detoniert; explosiver als Azetylenkupfer. Am Lichte wird es nach und nach grau. Löst sich leicht in wässeriger Lösung von Zyankalium unter Entwicklung von Azetylen. Mit wässeriger Salzsäure zersetzt es sich unter Bildung von Azetylen und Chlorsilber.

Silberzyanid, AgCN.

Zyansilber.

Zyansilber erhält man nach Glassford und Napier[3]) am reinsten, wenn man eine Lösung von reinem Silbernitrat mit reinem Zyankalium fällt. Das angewandte Zyankalium darf auch Kaliumzyanat und Kaliumkarbonat enthalten, da sich Silberzyanat und Silberkarbonat durch Digerieren mit verdünnter Salpetersäure entfernen lassen; dagegen muss es frei sein von Chlorkalium und Ferrozyankalium, da sonst das Zyansilber mit nicht zu entfernenden Beimengungen verunreinigt wird. Man trocknet das Zyansilber bei einer Temperatur unter 126°, da es sonst bräunlich wird.

Eigenschaften: Zyansilber bildet in trockenem Zustande ein weisses Pulver, welches sich in Ammoniak, Natriumthiosulfat und in wässeriger Ferrozyankaliumlösung auflöst. Am Lichte färbt es sich bräunlich. Beim Erhitzen unter Luftabschluss schmilzt es zu einer rotbraunen Masse und entwickelt einen Teil des Zyans; nach dem Erstarren ist es eine graue Masse, die nur beim Glühen an der Luft in reines Silber übergeführt werden kann. Ein Gemisch aus gleichviel Wasser und Schwefelsäure zersetzt Zyansilber beim Kochen unter Bildung von Blausäure und Silbersulfat.

---

[1]) Z. Elektrochem. **16** (1910) 868.

[2]) Proc. Chem. Soc. 1892, 109.

[3]) Phil. Mag. J. **25** (1844) 66.

Silberchromat, Ag_2CrO_4.

1. Reines Silberchromat erhält man nach E. Jäger und G. Krüss[1]), wenn man Silberdichromat mit Wasser kocht, bis frisch auf den Niederschlag gegossenes Wasser auch bei längerem Kochen absolut nichts mehr in Lösung zu bringen imstande ist. Man trocknet bei 100 bis 110°.

2. Nach B. M. Margosches[2]) erhält man Silberchromat in einer roten Modifikation, wenn man ammoniakalische Lösungen von Silbermono- oder Silberdichromat verdunsten lässt oder das Ammoniak abdampft. Es bleibt eine dunkelgrüne, metallglänzende Rinde von Silbermonochromat zurück, welche beim Zerreiben ein rotes Pulver gibt.

Eigenschaften: Das nach Jäger und Krüss dargestellte Produkt ist ein tief grün gefärbtes, kristallinisches Pulver. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich aber, wenn auch nicht leicht, in Schwefelsäure, Salpetersäure und Ammoniak. — Das nach Margosches erhaltene Produkt ist ein rotes, amorphes (oder undeutlich kristallinisches) Pulver. In Eisessig unlöslich, verdünnte Essigsäure nimmt je nach der Konzentration eine grössere oder kleinere Menge auf.

Silberdichromat, $Ag_2Cr_2O_7$.

Man versetzt nach W. Autenrieth[3]) 20 ccm 5proz. Silbernitratlösung mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure (mit 10—12% HNO_3), erhitzt die Mischung zum Sieden und fügt eine Lösung von Kaliumbichromat oder Kaliumchromat hinzu. Alsbald beginnt die Ausscheidung eines glänzenden, roten Niederschlages. Sobald die Flüssigkeit erkaltet ist und sich keine Kristalle mehr abscheiden, saugt man diese ab, spült sie mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet sie über Schwefelsäure.

Eigenschaften: Glänzende, rote, rhombische Kristallblättchen. Beim Kochen mit Wasser bildet sich Silberchromat; die Lösung scheidet beim Erkalten wieder Kristalle von Silberdichromat aus.

Silberpermanganat, $AgMnO_4$.

Uebermangansaures Silber.

Nach Gunnar Heikel[4]) erhält man das Salz durch Versetzen von eiskalten, konzentrierten Lösungen von Kaliumpermanganat und Silbernitrat. Völlig rein nach J. Dervar und A. Scott[5]), wenn man

[1]) Ber. 22 (1899) 2050.
[2]) Z. anorg. Chem. 41 (1904) 68.
[3]) Ber. 35 (1902) 2057.
[4]) Am. J. Pharm. 80 (1908) 581; s. a. Z. physik. Chem. 8 (1891) 20.
[5]) Proc. Roy. Soc. 35 (1883) 44.

Bariumpermanganat mit Silbersulfat zersetzt; denn auf diese Weise kann kein Silbernitrat in die Verbindung kommen, welches derselben hartnäckig anhaftet. Man kristallisiert es aus heissem Wasser aus. Die warme Lösung setzt beim Erkalten dendritische, ganz undurchsichtige Nädelchen ab.

Eigenschaften: Beständige, nicht hygroskopische, monoklin prismatische Kristalle. Bei 15° ist die Löslichkeit in Wasser 1:190. Die Verbindung zersetzt sich freiwillig an der Luft und in Gegenwart von Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° mit Wasser schneller; bei 135° ist die Zersetzung von einer Feuererscheinung begleitet.

Silbervanadat, Ag_3VO_4.

1. Man wäscht eine frisch bereitete Lösung des Natriumvanadates mit vollständig neutralem Silbernitrat. Bei Gegenwart der geringsten Menge freier Säure bildet sich ein Gemenge von Silbervanadat und Silberpyrovanadat, weshalb man die Lösung von Silbernitrat zweckmässig zuerst mit etwas Natriumkarbonat versetzt und dann filtriert[1]).

Eigenschaften: Tief orangeroter Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Gold, Au.

Aurum.

I. Gewöhnliches.

1. Darstellung von ganz reinem Gold nach Krüss [2]).

100 g Gold aus der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt (Frankfurt) werden in Königswasser gelöst und mit Salzsäure eingedampft, bis geringe Mengen Goldchlorür bzw. Gold sich ausscheiden; dann wird tropfenweise so viel Königswasser zugesetzt, bis wieder Lösung eintritt. Die klare aber noch Chlor enthaltende Flüssigkeit wird mit 10 Liter Wasser verdünnt und nach 24stündigem Stehen vom Chlorsilber (etwa 0,025 g) abfiltriert.

Da die Lösung Platinmetalle nur in geringer Menge enthält, kann zur Fällung des Goldes sowohl Eisenchlorür, als auch Oxalsäure oder schweflige Säure dienen. (Sind Platinmetalle in irgend erheblicher Menge vorhanden, so kann man vom Platin nur mit Oxalsäure, vom Palladium mit schwefliger Säure, vom Iridium, Rhodium und Ruthenium durch beide Fällungsmittel oder durch Eisenchlorür trennen.)

[1]) Proc. Roy. Soc. **18** (1870) 316; J.-B. **1870**, 372.

[2]) Ann. **238** (1887) 43.



Das mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschene reduzierte Gold wird bei 170—180° getrocknet, (zur Entfernung von noch vorhandenen Spuren Silber) in Platinschalen mit reiner konzentrierter Schwefelsäure derartig erwärmt, dass die Säure kurze Zeit weisse Nebel abgibt. Nach dem Auskochen mit Wasser wird getrocknet (eine Wiederholung der Reinigung mit Schwefelsäure zeigt, dass kein Silber mehr in Lösung geht) und wiederholt mit Kaliumbisulfat geschmolzen (etwa 500 g Bisulfat auf 55 g Gold), wodurch geringe Mengen Palladium entfernt werden. Schliesslich wird das getrocknete und geschmolzene Gold zur Entfernung von Iridium und Rhodium noch mit Salpeter geschmolzen. (Bleibt der erhaltene Kristallkuchen farblos, so sind diese letztgenannten Metalle nicht vorhanden.)

2. Verarbeitung technischer Goldlegierungen auf Gold [1]).

Technisches Gold (zerbrochene Teile von Schmuckgegenständen, Münzen oder rohes Waschgold) wird möglichst zerkleinert und in einem Kölbchen mit konzentrierter Salzsäure übergossen. Man erhitzt im Sandbade und tropft von Zeit zu Zeit konzentrierte Salpetersäure hinzu. Ist alles in Lösung gegangen, so dampft man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter sorgfältiger Fernhaltung von Staub (der eine Reduktion bewirken würde) so weit ein, dass die zurückbleibende, rote Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt. Dann nimmt man mit viel Wasser auf, filtriert vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab und fällt heiss mit viel überschüssiger Eisenchlorürlösung. Das pulverförmig ausgeschiedene Gold wird dekantiert, mit verdünnter Salzsäure einigemal ausgekocht (die siedende konzentrierte Lösung darf keine Spur einer gelblichen, von Eisen herrührenden Färbung annehmen), auf aschefreiem Filter gesammelt und im Porzellantiegel (ev. unter Zusatz von Borax oder Salpeter geschmolzen (Erdmann). Bei einer Wiederholung der Operation darf das Gewicht sich nicht verändern. Wenn grössere Mengen unreines Gold verarbeitet werden, so kann man aus dem Filtrat mit Eisen oder Zink noch Platin, Palladium, ev. Thallium abscheiden:

Zur Entfernung des Platins kann man auch mit Salpeter schmelzen; Platin geht mit etwas Gold in die Schlacke, die beim Auslaugen mit Wasser einen gold- und einen silberhaltigen Rückstand gibt[2]).

Zur Reduktion des Goldes kann auch eine verdünnte, mit wenig Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Lösung von reinem Eisenvitriol benutzt werden. Das durch Eingiessen von Gold-

---

[1]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893; s. a. Schmidt, Pharm. Chem., I. Teil.

[2]) Pettenkofer, C.-B. **1857**, 665; Dingl. **104**, 129; Krüss, Ann. **238** (1887) 42.

lösung in Eisenvitriollösung erhaltene Gold ist feiner verteilt als das in umgekehrter Weise erhaltene. Levol[1]) empfiehlt Antimonchlorür, das mit so viel Salzsäure versetzt wird, dass Wasser es nicht trübt, und von dem 2 Teile auf 1 Teil Gold kommen; die Reduktion wird in der Wärme vorgenommen. L. Vanino und L. Seemann[2]) benützen Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung.

Oxalsäure reduziert Goldlösung in der Wärme unter Bildung schöner, glänzender Flitter oder einer goldglänzenden, schwammigen Masse. Wegen der Entwicklung von Kohlensäure sind geräumige Gefässe anzuwenden.

Einen zarten, gelben Schwamm von Gold erhält man nach Jackson[3]), wenn man die Lösung bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure eindampft, etwas Oxalsäure zusetzt und dann so viel Kaliumkarbonat hinzufügt als nötig ist, um beinahe alles Gold als Goldoxyd-Kalium zu lösen. Dann wird überschüssige Oxalsäure zugesetzt und rasch zum Sieden erhitzt. Der ausfallende Goldschwamm wird mit heissem Wasser gewaschen.

Ein besonders zartes Pulver erhält man, wenn man die Goldlösung bei 100° in Merkuronitratlösung giesst. Das gefällte Gold muss zur völligen Trockene auf 170—180° erhitzt werden.

3. Zurückgewinnung von Gold aus galvanischen Bädern und aus photographischen Tonbädern.

Aus galvanischen Bädern gewinnt man nach Plage[4]) das Gold in folgender einfachen Weise: Man stellt eine mit Salzwasser gefüllte Tonzelle in die Goldlösung, bringt in dieselbe einen Zinkkolben und verbindet denselben durch einen Messingdraht mit einem Messingblech, welches in die Goldlösung eintaucht. Bei ein- bis zweimaligem Erneuern des Messingbleches und Abbeizen des Zinkkolbens schlägt sich das Gold im Lauf von 3—4 Wochen vollständig an den Blechen nieder.

Gebrauchte photographische Goldbäder werden nach Haugk[5]) mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und mit alkoholischer Anilinlösung vermischt 8 Stunden in das Sonnenlicht gestellt. Dabei scheidet sich das Gold vollständig aus. Es wird nach 2. gereinigt.

Eigenschaften: Je nach dem angewandten Reduktionsmittel besitzt das reduzierte Gold verschiedenes Aussehen. In Pulverform ist

---

1) Polyt. Journ. **14**, 232.
2) Ber. **32** (1899) 1968.
3) Pharm. C.-H. **1848**, 925.
4) Industr. Bl. **1878**, 190.
5) Phot. Arch. **1877**, 6.

es braun und matt; durch den Strich nimmt es Metallglanz an. In zusammenhängender Gestalt rotgelb. — Sehr weich und ausserordentlich dehnbar. Spez. Gew. 19,3336 bei 17,5°. Es schmilzt bei 1035° und zieht sich beim Erkalten sehr stark zusammen.

II. Kolloides.

1. Darstellung einer roten Lösung.

Nach Faraday[1]) mittels Phosphor.

Legt man in eine verdünnte Goldlösung ein sauberes Stück gelben Phosphors oder besser noch eine klare, dicke Schichte Phosphor, wie man sie durch Abdampfen einer Lösung dieser Substanz in Schwefelkohlenstoff erhält, so färbt sich die Lösung innerhalb weniger Stunden rubinrot und diese Färbung nimmt zuweilen 2 bis 3 Tage lang zu.

2. Darstellung einer roten Lösung.

Nach Zsigmondy[2]) mittels Formaldehyd.

120 ccm Wasser, welches durch Destillation von gewöhnlichem destillierten Wasser unter Anwendung eines Silberkühlers hergestellt und in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas aufgefangen wurde, werden in ein Jenaer Becherglas von 300 bis 500 ccm Inhalt gebracht und zum Kochen erhitzt. Während des Erwärmens fügt man 2,5 ccm einer Lösung Goldchloridchlorwasserstoff (6 g der Kristalle von $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ auf 1 Liter mit destilliertem Wasser verdünnt) und 3 bis 3,5 ccm einer Lösung von reinstem Kaliumkarbonat (0,18 normal) hinzu. Gleich nach dem Aufkochen fügt man unter lebhaftem Umschwenken der Flüssigkeit (Glasstäbe aus weichem Glas sind zu vermeiden, solche aus Geräteglas dagegen anwendbar) ziemlich schnell, aber partienweise 3 bis 5 ccm einer verdünnten Lösung von Formaldehyd (1,3 käufliches Formalin in 100 ccm Wasser) hinzu und erwartet unter Umrühren den meist nach einigen Sekunden, längstens 1 Minute erfolgenden Eintritt der Reaktion. Man beobachtet dabei das Auftreten einer hellen, in wenigen Sekunden intensiv hochrot werdenden Farbe, die sich nicht weiter verändert.

3. Darstellung einer roten, metallglänzenden kolloiden Lösung.

Nach Henrich[3]) mittels Brenzkatechin.

150 ccm einer $^1/_{500}$ n-Chlorgoldlösung werden zum Sieden erhitzt. mit 40 Tropfen Sodalösung (23proz. Natriumkarbonat) und mit 45 ccm einer heissen $^1/_{100}$ n-Brenzkatechinlösung versetzt. Die Flüssigkeit nimmt

[1]) Ann. Pogg. **101** (1857) 383; Phil. Trans. **1857,** 145.

[2]) Ann. **301** (1898) 29.

[3]) Henrich und Garbowski, Ber. **36** (1903) 609.

eine immer intensiver rot werdende Farbe an. Nach $^1/_4$stündigem Stehen wird begonnen, gegen ca. 2 Liter Wasser zu dialysieren, wobei nach jedesmaligem Wasserwechsel das äussere Niveau etwas niedriger gestellt wird, als das der Goldlösung. Die Brenzkatechinreaktion mit Eisenchlorid ist bereits nach 2maligem Wasserwechsel nicht mehr nachweisbar. Zuletzt beginnen sich purpurfarbene, goldglänzende Flocken auf der Oberfläche der Goldlösung abzuscheiden. Wenn das Volumen der Lösung nur noch 125 ccm beträgt, wird filtriert. Diese Goldlösung lässt sich beliebig verdünnen und filtrieren, ohne ihren kolloiden Charakter einzubüssen. Bei vorsichtigem Eindampfen auf dem Wasserbade lässt sich auch ein festes purpurfarbenes Sol erhalten.

4. Darstellung einer tiefroten Lösung.

Nach Vanino[1]) mittels Citarin (anhydromethylenzitronensaures Natrium).

Versetzt man 250 ccm Wasser, welche 5 Tropfen einer 1proz. Goldchloridchlorwasserstoffsäure enthalten, mit 10 Tropfen einer Zitarinlösung (2,5 : 100), so bildet sich nach kurzem Erwärmen eine schön rot gefärbte Flüssigkeit; arbeitet man mit 40 Tropfen Goldlösung und der doppelten Menge Zitarin, so entsteht zunächst eine violettblaue Färbung, die beim Erkalten in tiefrot umschlägt.

5. Darstellung eines rosafarbenen, blauen, violetten und roten Goldsoles.

Nach Vanino[2]) mittels Aethylalkohol.

Nimmt man 3 ccm einer Goldlösung von 0,1921% Goldgehalt, mischt mit 150 ccm Wasser und 10 ccm absolutem Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit meist zunächst rosafarben. Später entsteht eine tiefblaue, bzw. violette Färbung und plötzlich tritt merkwürdigerweise nach längerem Erhitzen bei etwa 94° ein Farbenumschlag in Rot ein. Entfernt man die Flüssigkeit nach dem erwähnten Farbenumschlag von der Flamme, so erhält man eine schön rubinrot gefärbte Flüssigkeit ohne Oberflächenschimmer, erhitzt man jedoch noch längere Zeit, so tritt ein kupferfarbener Oberflächenschimmer ein.

6. Darstellung einer blauen Lösung.

Nach Gutbier[3]) mittels Hydrazinhydrat.

1 g Goldchlorid wird in 1 Liter reinsten, destillierten Wassers aufgelöst und mit einigen Tropfen einer stark verdünnten Sodalösung

[1]) Kolloid-Ztschr. **20** (1917) 122.
[2]) Ber. **38** (1905) 463.
[3]) Gutbier und Rosenscheck, Z. anorg. Chem. **39** (1904) 112.

genau zur Neutralisation gebracht; diese Lösung wird nun in der Kälte nach und nach mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Hydrazinhydratlösung zersetzt, wie man sie durch Verdünnung einer käuflichen 50proz. Hydrazinhydratlösung auf 1:2000 erhält. Schon beim Zugeben des ersten Tropfens der Hydrazinlösung bemerkt man den Beginn der Reduktion, da die Lösung eine tiefdunkelblaue Färbung annimmt und nach dem Hinzufügen einiger weniger Kubikzentimeter des Reduktionsmittels ist die Bildung des flüssigen Hydrosols beendet. Vor einem Ueberschuss des Reduktionsmittels muss man sich sehr hüten; ist die Lösung im auffallenden Licht wie im durchfallenden tiefblau, so ist die Reduktion gelungen; erscheint dagegen die Lösung im auffallenden Lichte goldglänzend, so hat man zuviel Hydrazinhydrat zugegeben.

7. Darstellung eines roten, violetten und schliesslich blauen Goldsoles in einer Lösung.

Nach Gutbier[1]) mittels Phenylhydrazinchlorhydrat.

In einem grossen Becherglase verdünnt man 5 ccm einer Goldchloridlösung 1:1000 mit 300 ccm Wasser und lässt aus einer Bürette, welche man mit einer frisch bereiteten Lösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 250 g Wasser angefüllt hat, 0,2 bis 0,5 ccm des Reduktionsmittels einfliessen. Bei dem Umrühren mit einem Glasstab erscheint die Flüssigkeit tiefrot gefärbt. Fügt man nun weiter tropfenweise von der Reduktionsflüssigkeit zu, so findet in dem Hydrosol ein Farbenumschwung nach violett statt, bis nach Zugabe von 5 ccm die Lösung rein violettblau erscheint. Bei weiter erfolgender Reduktion schlägt die Farbe in Blau um, bis das Hydrosol bei Zusatz von 12 ccm tiefblau gefärbt ist.

8. Herstellung einer kolloiden Goldlösung zur Charakterisierung von Eiweißstoffen[2]).

Nach Fr. N. Schulz und R. Zsigmondy.

Die Herstellung geschieht folgendermassen: In 120 ccm Wasser, das durch Destillation unter Anwendung eines Silberkühlers erhalten wird, werden 2,5 ccm einer Lösung von 6 g $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ in 1000 ccm Wasser und 3—3,5 ccm 0,14-n-Kaliumkarbonatlösung gefügt. Zu der siedenden Lösung setzt man 3—5 ccm Formaldehydlösung, die 0,3 Formalin in 100 ccm Wasser enthält.

[1]) Gutbier und Rosenscheck, Z. anorg. Chem. 39 (1904) 112.

[2]) Beitr. z. chem. Physiolog. u. Patholog. 3 (1902) 137.

9. Darstellung von kolloidem Gold in fester Form.

Nach C. Paal[1]) mittels lysalbinsauren Natriums.

10 Teile lysalbinsaures Natrium werden in wässeriger Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Natronlauge und dann mit einer konzentrierten Lösung von 8 Teilen Goldchlorid versetzt. Es tritt dabei keine Fällung ein. Man erwärmt die allmählich rotbraun werdende Lösung unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Hydrazinhydrat nicht mehr reagiert. Während des Erhitzens setzt sich eine geringe Menge unlöslichen Goldes als schwerer, dunkelvioletter Schlamm ab. Die Lösung wird dann dialysiert und schliesslich auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme eingedunstet. Man erhält so eine an der Wand der Glasschale festhaftende Kruste, welche beim mechanischen Ablösen ein schwach glänzendes, dunkelbraunes Pulver liefert, das von Wasser mit der charakteristischen Farbe leicht und vollständig aufgenommen wird.

III. Goldpurpur.

1. Man versetzt wässerige Ferrichloridlösung mit Zinnchlorür und reduziert mit dieser Flüssigkeit die Goldlösung.

Man verfährt folgendermassen[2]): Man verdünnt 1 Teil Ferrichloridlösung (spez. Gew. 1,54) mit 3 Teilen Wasser und fügt hiezu so viel einer Lösung von 1 Teil Zinnchlorür in 6 Teilen Wasser, dass das Gemisch grünlich wird. Dann verdünnt man nochmals mit 6 Teilen Wasser. Diese Lösung fügt man unter beständigem Umrühren zu einer möglichst säurefreien (besonders salpetersäurefreien) Goldchloridlösung (1 Teil Gold, 360 Teile Flüssigkeit), solange ein Niederschlag entsteht. So erhält man aus 100 Teilen Gold ungefähr 300 Teile getrockneten Purpur.

2. Man vereinigt nach Zsigmondy[3]) 200 ccm einer Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff (3 g Gold in 1 Liter), 250 ccm Zinnchlorürlösung (3 g Zinn in 1 Liter) und einen ganz geringen Ueberschuss von Salzsäure in 4 Liter Wasser unter lebhaftem Durchschütteln. Nach dreitägigem Stehen setzt sich der Purpur als dunkelviolettes Pulver ab. Der Niederschlag wird mit Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Chlor dekantiert, abgesaugt und nochmals gewaschen.

Eigenschaften: Goldpurpur ist je nach der Darstellung von roter, violetter oder blauer Farbe. Die Absorptionsspektren der Purpurhydrosole sind mit denen der Goldhydrosole identisch. Quecksilber entzieht dem frischen Purpur kein Gold. Die ammoniakalische Lösung des Goldpurpurs wird im Lichte violett und setzt nach und nach Gold ab.

[1]) Ber. **35** (1902) 2236.

[2]) Fuchs, J. prakt. Chem. **5** (1835) 318; Capaun, J. prakt. Chem. **22** (1841) 152.

[3]) Ann. **301** (1898) 367; Lottermoser, Ueber anorg. Kolloide (1901) S. 21.

Knallgold.

1. Aus Goldchlorid und Ammoniak.

Wenn man nach Raschig[1]) zu einer Goldchloridlösung einen Ueberschuss von Ammoniak fügt, so fällt sofort ein zitronengelber, erdiger Niederschlag, der sehr leicht zu filtrieren, aber sehr schwer so auszuwaschen ist, dass das Filtrat nicht mehr auf Silbernitrat reagiert. Der Körper enthält aber auch dann noch eine recht bedeutende Menge Chlor; eine etwas chlorärmere Verbindung wird erhalten, wenn man in starke Ammoniakflüssigkeit unter fortwährendem Rühren tropfenweise Goldchloridlösung bringt; noch geringer fällt der Chlorgehalt aus, wenn man diese ammoniakalische Flüssigkeit mit dem Niederschlage etwa 1 Stunde lang im gelinden Sieden erhält und den Körper dann noch mit einer frischen Menge starken Ammoniaks einen Tag lang stehen lässt (gef. Au : N : Cl = 0,53 : 1 : 0,05). Ein ganz chlorfreies Knallgold aus Goldchlorid zu erhalten gelingt nicht.

2. Aus Goldoxyd und Ammoniak.

Knallgold erhält man nach Raschig[2]), wenn man Goldchloridlösung mit Magnesia oder Baryt in der Kälte fällt, aus den niedergeschlagenen und durch Dekantieren gewaschenen Auraten die Basis durch kalte verdünnte Salpetersäure entfernt und das wiederum durch Dekantieren gereinigte Oxyd mit starker Ammoniaklösung einige Tage stehen lässt. Mehrere Tage über Phosphorpentoxyd getrocknet, enthält das so entstehende Knallgold immer 76—77% Gold, wie es die Formel $(AuN_2H_3)_2 \cdot 3H_2O$ fordert. Beim Trocknen auf dem Wasserbade steigt der Goldgehalt auf 78—80% und der Stickstoffgehalt nimmt ab.

Eigenschaften: Das aus Goldchloridlösung gefällte Knallgold ist stets orangegelb, das aus Goldoxyd entstandene schmutzig olivengrün gefärbt. Beim Kochen des Knallgoldes mit Wasser färbt es sich allmählich dunkler und gibt etwas Ammoniak ab. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (auch Schwefelsäure) wird der Körper schmutzigbraun; er enthält dann etwas Salpetersäure und zeigt sich viel explosiver als das ursprüngliche Knallgold; im trockenen Zustand verpufft er bei der geringsten Berührung.

Goldhydroxyd, $Au(OH)_3$.

Aurylhydrat, Goldsäure, Acidum auricum.

Die aus 10 Teilen reinen Goldes bereitete Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff wird im Wasserbade zur Trockene verdunstet und der

[1]) Ann. **235** (1886) 355.
[2]) Ann. **235** (1886) 360.

hiebei verbleibende Rückstand in 300 Teilen Wasser gelöst. Nach der Filtration versetzt man diese zuvor erwärmte Lösung mit so viel basischem Magnesiumkarbonat, das mit Wasser zu einer gleichmässigen Milch angerührt wurde, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und stellt das Gemisch dann einige Zeit, unter öfterem Umrühren, beiseite. Hierauf wäscht man den aus Goldhydroxyd, Magnesiumaurat und etwas überschüssigem basischem Magnesiumkarbonat bestehenden Niederschlag wiederholt durch Dekantieren aus, fügt alsdann so viel verdünnte, reine Salpetersäure (1:20) zu, dass das Gemisch stark sauer reagiert und überlässt dasselbe unter öfterem Umrühren 24 Stunden sich selbst. Nachdem durch die Salpetersäure der Niederschlag in Goldhydroxyd übergeführt und die überschüssige Magnesia gelöst ist, giesst man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab und behandelt denselben von neuem mit verdünnter Salpetersäure. Hierauf wäscht man den Niederschlag durch Dekantieren aus, sammelt ihn auf einem Filter, presst ihn nach dem vollständigen Auswaschen zwischen Filtrierpapier und trocknet schliesslich das Präparat im Dunkeln. (Das von der Salpetersäure gelöste Gold kann durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff als Schwefelgold abgeschieden und dann, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Glühen in Gold verwandelt werden.)

Eigenschaften: Das Goldhydroxyd bildet frischgefällt einen gelben bis braunen Niederschlag, welcher getrocknet ein braunes Pulver liefert und sich in Wasser nicht löst. Am Lichte und beim Erhitzen auf 250° erleidet das Goldhydroxyd eine Zersetzung in Gold, Wasser und Sauerstoff. Längere Zeit über Phosphorpentoxyd getrocknet, zeigt das Goldhydroxyd die Zusammensetzung $AuO \cdot OH$; auf 150° längere Zeit erhitzt, bildet es das ockerbraune Goldoxyduloxyd; auf 100° erhitzt entsteht das schwarzbraune Goldoxyd, welches bei starkem Erhitzen in Gold und Sauerstoff zerfällt[1]).

Goldchlorür, AuCl.

Aurochlorid.

Goldchlorür frei von Gold und Goldchlorid darzustellen ist schwierig.

1. Nach Leuchs[2]) erhitzt man zweckmässig Goldchlorid auf dem Sandbade bei einer Temperatur von 180 bis 200° und sorgt dafür, dass durch Wenden und Reiben mit dem Pistill stets neue Mengen Chlorid an die Wandungen der Schale kommen und die Klümpchen zerteilt werden. Die Entbindung des Chlors geht auf diese Weise ver-

[1]) Ann. **237** (1887) 291.

[2]) J. prakt. Chem. **6** (1873) 156; s. a. **13** (1876) 337.

hältnismässig rasch vor sich. Die Arbeit ist so in wenigen Stunden bei Mengen von 400—500 g vollendet und die Temperatur des Sandbades kann im Anfange auf 230—300° gesteigert werden, wenn für eine gehörige Verteilung des Chlorides Sorge getragen wird. Sowie die Masse, welche verschiedene Farben beim Erhitzen annimmt, grünlich wird, lässt man die Temperatur auf 230, dann auf 200 und 180° sinken. Die Chlorentwicklung hört hiebei nicht auf und das Ende des Prozesses ist nur an den Farbenübergängen zu erkennen. Sobald das heisse Pulver rein satt gelb geworden ist, nimmt man es vom Sandbade weg und reibt es so lange mit dem Pistill, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist. Man schliesst es dann zweckmässig in ein Glas. Nach dem Abkühlen ist das Produkt rein gelblichweiss.

2. Nach Campbell[1]) erhitzt man Goldchlorid im Vakuum auf 170—180° in einer Glasröhre, bis nach wiederholtem Wägen die theoretische Menge Chlorgas in etwa 7—8 Stunden entbunden ist. Die Entfernung des Chlors lässt sich durch Einleiten trockener Luft beschleunigen. Die erhaltene Substanz wird mit wasserfreiem Aether gewaschen, bis das Filtrat durch Goldchlorid nicht mehr gefärbt wird und dann über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Eigenschaften: Gelblichweisse Masse, die mit Wasser in der Kälte langsam, in der Hitze schnell in Gold und Goldchlorid zerfällt. In verdünnten wässerigen Lösungen entsteht kolloides Gold[2]). Goldchlorür löst sich in Alkalichloridlösungen.

Goldchlorid, $AuCl_3$.

Goldtrichlorid, Aurichlorid, Chlorgold, Aurum chloratum fuscum.

1. Man leitet Chlor über Blattgold, das auf 300° erhitzt ist; es sublimieren dann rötliche, voluminöse Kristalle von Goldchlorid[3]). Goldpulver wird bei 300° noch nicht in Goldchlorid verwandelt[4]).

2. Man leitet nach A. Winkler[5]) bei 140° mehrere Stunden lang reines, wiederholt mit Natriumbikarbonat und Wasser gewaschenes, durch Schwefelsäure getrocknetes Chlor über in einem Porzellanschiffchen befindliches Gold, das durch schweflige Säure gefällt, ausgewaschen und bei 180° getrocknet wurde und lässt mehrere Tage im Exsikkator über Aetzkali stehen.

---

[1]) Chem. News **96** (1907) 17.

[2]) Kolloid-Ztschr. **6** (1910) 289.

[3]) Debray, Compt. rend. **69** (1869) 985; J.-B. **1869**, 291.

[4]) Thomsen, J. prakt. Chem. (2) **13** (1876) 339; **37** (1888) 105.

[5]) Ber. **22** (1889) 890.

Die Lösung von Gold in Königswasser verliert die überschüssige Säure beim Abdampfen nicht völlig, ohne dass etwas Goldchlorür gebildet wird; man erhält daher eine säurefreie neutrale Goldlösung nur durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Goldchlorürs.

Eigenschaften: Dunkelrubinrote oder rotbraune hygroskopische Masse, die sich in wenig Wasser mit braunroter, in mehr mit rotgelber Farbe löst. Auch in Alkohol und Aether leicht löslich, sowie in flüchtigen Oelen. Die völlig neutrale wässerige Lösung setzt allmählich (auch in verschlossenen Gefässen) Gold ab; die saure bleibt unverändert.

Goldchlorid-Chlorwasserstoff, $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4\,H_2O$.

Wasserstoffgoldchlorid, Aurichlorwasserstoff, Aurum chloratum flavum.

Nach Thomsen[1]) werden etwa 80 g präzipitiertes Gold mit einer hinreichenden Menge konzentrierter Chlorwasserstoffsäure übergossen und nach und nach mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, bis das Gold völlig gelöst ist. Die Lösung wird dann konzentriert, mehrmals mit Wasser vermischt und wieder konzentriert, um den grössten Teil der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Beim Eindampfen der konzentrierten Lösung, welches über einer mit Drahtnetz bedeckten Bunsenflamme geschehen kann, ist darauf zu achten, dass die Wärme nur auf dem Boden der Schale, nicht auf die Wände derselben wirken kann, weil sonst Zersetzung stattfindet. Zu diesem Zwecke wird auf einem metallenen Ring mit kleiner Oeffnung nur so stark erhitzt, dass die Lösung rasch verdampft, ohne zu sieden.

Die konzentrierte Lösung kristallisiert zum grössten Teil, nachdem sie erkaltet ist, aus, die Mutterlauge wird abgelassen und die Kristalle zerdrückt, damit sie schnell im Trockenschrank getrocknet werden können. Ist die Masse hinlänglich trocken, so wird sie zu einem feinen Pulver zerrieben. Man erkennt das volle Austrocknen des Salzes daran, dass das feine Pulver beim Stehen an trockener Luft nicht zusammenhaftet. Das erhaltene Produkt hat die Zusammensetzung $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$. Nach 3wöchentlichem Stehen in trockener Luft im Exsikkator besitzt es die Zusammensetzung $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$[2]).

Eigenschaften: Hellgelbe, an der Luft zerfliessliche Kristallmasse von bitterem, herbem Geschmack. Die Lösung ist zitronengelb; sie färbt die Haut bei Lichteinwirkung purpurrot, indem kolloides Gold gebildet wird.

[1]) Ber. **16** (1883) 1585; s. a. J. prakt. Chem. (2) **13** (1876) 337.

[2]) Ueber den Gehalt an Kristallwasser vgl. auch E. Schmidt, Apoth.-Ztg. Berlin **21** (1906) 661.



Auroazetylid, Au_2C_2.

Goldkarbid.

Wenn man nach J. A. Mathews und L. L. Watters[1]) eine stark ammoniakalische Lösung von Natriumaurothiosulfat (letzteres erhalten durch Mischen von Lösungen von Natriumthiosulfat und Aurichlorid und Ausfällen des Doppelsalzes durch Alkohol) mit Azetylen gesättigt hat, so wird nach einiger Zeit die Lösung gelb und scheidet einen gelben, flockigen Niederschlag von Goldkarbid aus.

Eigenschaften: Gelbes Pulver, in trockenem Zustande äusserst explosiv. Explodiert oft schon bei sehr schwachem Reiben und schnellem Erhitzen auf 83° heftig, wobei schwarzes Goldpulver hinterbleibt. Salzsäure zersetzt es unter Entwicklung von Azetylen und Bildung von Aurochlorid.

Aurozyanid, AuCN.

Goldzyanür.

Man fällt nach K. Himly[2]) aus wässeriger Aurozyanidzyankaliumlösung das Aurozyanid durch Erwärmen mit Salzsäure oder Salpetersäure. Man erwärmt zu diesem Zweck das warme Gemisch von wässeriger Aurozyanidzyankaliumlösung und Salzsäure auf 50°, wodurch das meiste Aurozyanid als zitronengelbes Kristallpulver gefällt wird, dampft das Gemisch, um völlige Zersetzung zu bewirken, im Wasserbade zur Trockene ab, wobei die Blausäure des Zyankaliums entweicht, und entzieht dem aus Aurozyanid und Kaliumchlorid bestehenden Rückstand letzteres durch Waschen mit Wasser bei Ausschluss von Sonnenlicht.

Eigenschaften: Zitronengelbes, geruch- und geschmackloses, im Sonnenlicht irisierendes Pulver von mikroskopischen regelmässigen sechsseitigen Tafeln. Das trockene Aurozyanid hält sich im Sonnenlichte, das feuchte färbt sich schmutziggelb mit grünlichem Stich. Beim Glühen zerfällt es in Zyan und Gold.

Zink, Zn.

Zincum.

Glänzendes, weisses, ins Bläulichgrüne spielendes Metall. Es schmilzt bei 420° und siedet bei 930°. In trockener Luft und bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es blank, bei Gegenwart von Wasser bildet es Hydroxyd, und, wenn zugleich Kohlensäure vorhanden ist, wasser-

[1]) J. Am. Chem. Soc. 22 (1900) 108; J. B. 1900, 509.

[2]) Ann. 42 (1842) 157.

haltiges basisches Karbonat. Dabei entsteht auf dem Metall eine dünne graue Schicht, welche das Zink gegen weiteres Angreifen der Atmosphärilien schützt.

Die für das chemische Laboratorium wichtigen Handelsformen des Zinkes sind: Stangenzink, granuliertes Zink, Zinkspäne, Zinkfeile und Zinkstaub.

Prüfung[1]).

Arsen: 20 g Zink werden in eine etwa 200 ccm fassende Entwicklungsflasche des Marshschen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwicklung mit arsenfreier, verdünnter Schwefelsäure (1:5) im Gange erhalten, bis das Metall fast vollständig gelöst ist. Nach Beendigung des Versuches darf sich in der Reduktionsröhre kein Arsenanflug zeigen.

Verunreinigungen (durch Kaliumpermanganat oxydierbar): 10 g Zink werden in einem Kölbchen, welches mit Gummiventil verschliessbar ist, in einem Gemisch von 60 ccm Wasser und 15 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure (1,84) gelöst; dabei sollen keine schwarzen Flocken ungelöst bleiben. Sobald das Zink gelöst ist, versetzt man die Lösung tropfenweise mit $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung. Bis zum Eintritt einer deutlichen Rosafärbung sollen nicht mehr als 0,1 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden. Sollte der Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung grösser sein, so ist die verdünnte Schwefelsäure (15 ccm Schwefelsäure und 60 ccm Wasser) zur Kontrolle ohne Zink mit $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung zu titrieren.

Schwefel, Phosphor usw. Man bringt in ein schmales Reagenzglas 1 g Zink, 5—10 ccm verdünnte, arsenfreie Schwefelsäure und schiebt in den oberen Teil der Röhre einen Bausch Watte, von dem der durch die Wasserstoffentwicklung mitgerissene Wasserdampf zurückgehalten wird. Ueber die Mündung des Rohres legt man ein Stück Filtrierpapier, welches man mit einer Silbernitratlösung (1:1) getränkt und sodann vorsichtig getrocknet hat. Nach 2stündigem Stehen soll das Silbernitratpapier weder eine Gelbfärbung noch eine Schwärzung zeigen. Die Prüfung ist in einem dunklen Raume, der vollständig frei von Schwefelwasserstoff ist, vorzunehmen.

Prüfung des Zinkstaubes[1]).

(Zincum metallic. pulv.)

Stickstoff. 20 g Zinkstaub werden in einer Mischung von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84) und 200 ccm Wasser gelöst. Manchmal löst sich der Zinkstaub sehr schwer; in diesem Falle setzt

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

man zweckmässig einen Tropfen salpetersäurefreie Platinchloridlösung zu. Man fügt zur Lösung 100 ccm stickstoffreie Natronlauge (0,3), destilliert ca. 75 ccm ab und fängt das Destillat in einer Vorlage auf, die ungefähr 10 ccm Wasser und 2—3 ccm $^1/_5$ n-Salzsäure enthält. Man titriert das Destillat unter Anwendung von Methylorange mit $^1/_5$ n-Kalilauge. Zur Neutralisation des Ammoniaks aus dem Zinkstaub dürfen nicht mehr als 0,3 ccm $^1/_5$ n-Salzsäure verbraucht sein.

Zinkoxyd, ZnO.

Zincum oxydatum, Zinkweiss, Lana philosophica.

Die Darstellung geschieht folgendermassen[1]):

1. Man erhitzt in einer Porzellanschale eine filtrierte Auflösung von 11 Teilen kristallisiertem Natriumkarbonat in 100 Teilen Wasser bis zum Sieden und fügt dieser Lösung unter weiterem Erhitzen und Umrühren allmählich eine filtrierte Lösung von 10 Teilen kristallisiertem Zinksulfat in 40 Teilen Wasser hinzu. Ist die überstehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch, so fügt man noch etwas Natriumkarbonat zu und erhitzt von neuem. Wenn der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, wäscht man ihn einige Male durch Dekantieren mit Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit Bariumnitratlösung nicht mehr verändert. Das basische Zinkkarbonat wird dann abgepresst, getrocknet und durch Glühen in einer dünnen Porzellanschale unter zeitweiligem Umrühren mit einem Spatel in Zinkoxyd übergeführt. Die Reaktion ist beendigt, sobald eine Probe nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Ausbeute: 100 Teile kristallisiertes Zinksulfat geben gegen 28 Teile Zinkoxyd.

2. Zur Darstellung von reinem Zinkoxyd nach Mylius und Fromm[2]) lässt man mittels eines Tropftrichters eine gereinigte ammoniakalische Zinknitratlösung von etwa 10% Zinkgehalt in die 8 bis 10fache Menge heissen Wassers fliessen, das durch einen Dampfstrom in wallender Bewegung gehalten wird. Der Kolben ist mit einem Kühler verbunden, in welchem sich die entweichenden ammoniakalischen Dämpfe kondensieren. Der durch Hydrolyse entstehende dichte, kristallinische Niederschlag, der etwas gelblich gefärbt ist, besteht der Hauptsache nach aus Zinkoxyd, enthält aber gewöhnlich kleine Mengen Ammoniak und Salpetersäure. (Ausbeute an ZnO: 95%). Beim Glühen des Niederschlages erhält man reines Zinkoxyd. Die Substanz färbt sich hiebei manchmal rötlich. Die Färbung rührt jedoch nicht von fremden Metallen

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) II, 557.

[2]) Z. anorg. Chem. 9 (1895) 155.

her, sondern gehört einer besonderen, wahrscheinlich stickstoffhaltigen Verbindung an, welche erst durch stärkeres Glühen in Zinkoxyd übergeht.

Eigenschaften: Weisses, geruchloses Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche. Feuerbeständig; wird beim Erhitzen zitronengelb und nimmt beim Erkalten seine weisse Farbe wieder an.

Prüfung[1]).

Arsen. Eine Mischung aus 1 g Zinkoxyd und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Verlaufe einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

Sulfat und Chlorid. Werden 2 g Zinkoxyd mit 20 ccm Wasser geschüttelt, und wird die Mischung filtriert, so darf das Filtrat durch Bariumnitratlösung nicht verändert und durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Karbonat, Kalk, Magnesia und fremde Schwermetalle. 1 g Zinkoxyd soll sich in 10 ccm verdünnter Essigsäure vollständig und ohne Aufbrausen lösen; diese Lösung soll, mit 20 ccm Ammoniaklösung versetzt, eine klare, farblose Flüssigkeit geben, welche weder durch Ammoniumoxalat-, noch durch Natriumphosphatlösung verändert werden darf, nach Zusatz von Schwefelwasserstoff aber einen rein weissen Niederschlag abscheidet.

Verunreinigungen, die nach dem Auflösen des Zinkoxydes in verdünnter Schwefelsäure Kaliumpermanganat reduzieren: 3 g Zinkoxyd werden in einer Reibschale sorgfältig mit 20 ccm Wasser, in denen man 0,2 g reinen oxydulfreien Eisenammoniakalaun gelöst hat, angerieben. Dann versetzt man die Mischung mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und bewirkt unter gelindem Erwärmen vollständige Auflösung. Die Lösung wird mit 100 ccm ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser verdünnt und tropfenweise mit $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganat versetzt. Ein einziger Tropfen $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung soll genügen, der Lösung eine deutliche Rosafärbung zu geben.

Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$.

I. Amorphes.

Man fällt Zinknitrat durch eine ungenügende Menge von Kaliumhydroxyd und wäscht den Niederschlag aus. Bei Anwendung von überschüssigem Kaliumhydroxyd oder von Zinksulfat oder Zinkchlorid erhält man ein unreines Präparat.

Eigenschaften: Weisses, lockeres Pulver von wechselndem Wassergehalt. Geht erst beim Erhitzen auf Rotglut in Zinkoxyd über.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

II. Kristallisiertes.

Man trägt nach M. J. Ville[1]) fein gepulvertes, neutrales Zinkkarbonat (erhalten durch Einwirkung von Kohlensäure auf Zinkoxyd bei Gegenwart von Wasser) in $^1/_{10}$ n- oder $^1/_{20}$ n-Kalilauge und wendet dabei an Kalilauge doppelt so viel an als die Theorie erfordert. Nach dem Durchschütteln beobachtet man in einigen Minuten kleine prismatische Kristalle, deren Wachsen man unter dem Mikroskop verfolgen kann. Die Kristallisation ist nach 20—30 Minuten vollständig. Bei Anwendung von Zinkhydrokarbonat erfolgt die Kristallbildung viel langsamer.

Eigenschaften: Das unter Anwendung von neutralem Zinkkarbonat erhaltene Hydroxyd bildet prismatische Kristalle.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$.

Chlorzink, Zincum chloratum.

I. Wasserfrei. (Zinkbutter, Butyrum Zinci.)

1. Vollkommen reines, neutrales, wasserfreies Zinkchlorid lässt sich nach Baxter und Lamb[2]) erhalten durch Erhitzen von Zinkammoniumchlorid ($ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$) in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff. Man befreit das wasserfrei kristallisierende Doppelsalz s. Seite 535) von anhaftendem und eingeschlossenem Wasser, indem man es in fein gepulvertem Zustande mehrere Tage im Exsikkator über Schwefelsäure und schliesslich über Phosphorpentoxyd stehen lässt. Das so getrocknete Salz erhitzt man in Porzellanschiffchen, die sich in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas befinden, 1—2 Stunden in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff, und zwar geschieht das Erhitzen anfangs vorsichtig, später mit der ganzen Hitze von zwei Bunsenbrennern. Der in den Schiffchen verbleibende Rückstand stellt reinstes anhydrisches Zinkchlorid dar.

2. Ein Zinkchlorid, welches nur wenig Wasser enthält, wird nach folgender Vorschrift des Kommentars zum Deutschen Arzneibuch[3]) dargestellt: Man bringt in einen Kolben 7—8 Teile Zinkabfälle, 30 Teile Wasser und in mehreren kleinen Portionen 30 Teile Salzsäure. Wegen des Gehaltes des entwickelten Wasserstoffgases an Arsenwasserstoff stellt man den Kolben während des Lösungsvorganges unter den Abzug. Wird die Reaktion träge, so kann sie durch Erwärmen des Kolbens auf einem Wasserbade oder besser auf einem Dampfbade (Vorsicht mit der offenen Flamme wegen des Wasserstoffes!) gefördert werden. Die Menge von

---

[1]) Compt. rend. **101** (1885) 375.

[2]) Am. Chem. J. **31** (1904) 229.

[3]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) II, 555.

Zink und Salzsäure muss so gewählt werden, dass am Ende noch etwas ungelöstes Zink vorhanden ist, damit etwa im Zink vorhanden gewesenes Blei, Kupfer, Kadmium als Schlamm abgeschieden bleiben. Man lässt schliesslich den Kolben 1 Tag lang an einem warmen Ort unter zeitweiligem Umschütteln stehen, und filtriert dann die Flüssigkeit. Das Filtrat, das Chlorzink und etwas Ferrochlorid enthält (Prüfung mit Ferrozyankalium!), wird zur Entfernung des Eisens erhitzt, mit Chlorgas gesättigt und in einer gut verschlossenen Flasche 12—24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit muss nach dem Lüften des Stopfens noch starker Chlorgeruch wahrnehmbar sein, und eine Probe der Lösung darf mit Ferrozyankalium keine Blaufärbung mehr geben. Unter Erhitzen auf dem Wasserbade setzt man dann zu der Flüssigkeit so viel mit Wasser angeriebenes reines Zinkoxyd, dass das gesamte Eisen als Ferrihydroxyd gefällt wird. Alsdann wird filtriert, und das Filtrat nach starkem Ansäuern mittels Salzsäure zur Trockene eingedampft, indem man die Lösung in einer Porzellanschale im Sandbade unter Umrühren mit einem Porzellanspatel erhitzt.

Anfangs kann man rasch eindampfen; sobald aber die Masse breiig wird, muss man das Feuer etwas mässigen, damit die Zersetzung des Zinkchlorids unter Bildung von basischem Salz nicht gewisse Grenzen überschreitet. In diesem Stadium des Abdampfens fügt man etwas reine Salzsäure zu, führt das Eindampfen bei mässiger Hitze zu Ende und füllt das sehr hygroskopische weisse Salz in angewärmte Gefässe.

Sollte das Salz ein graues Aussehen besitzen, was auf Verunreinigung durch organische Substanzen (Staub, Filterfasern) zurückzuführen wäre, so löst man das Präparat in einer Mischung von 1 Teil Salpetersäure und 3 Teilen Salzsäure und bringt es wieder zur Trockene.

Eigenschaften: Wasserfreies Zinkchlorid bildet ein weisses Pulver oder (wenn vorher geschmolzen) eine durchscheinende, porzellanartige Masse. Es ist äusserst hygroskopisch und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Zwischen 250 und 300° schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit; bei Glühhitze stösst es dicke, weisse Nebel aus, indem der grösste Teil des Salzes in weissen Nadeln unzersetzt sublimiert, während basisches Chlorid hinterbleibt.

Prüfung[1]).

Basisches Zinkchlorid. Die wässerige Lösung von 1 g Chlorzink in 1 ccm Wasser soll klar oder höchstens schwach getrübt sein; ein in der Lösung bei Zusatz von 3 ccm Alkohol entstehender flockiger Niederschlag soll auf Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure (1,124) verschwinden.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Sulfat. 10 ccm der wässerigen, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten Lösung (1:10) sollen durch Bariumchloridlösung nicht getrübt werden.

Fremde Metalle. Die mit 1 ccm Salzsäure angesäuerte Lösung von 1 g Chlorzink in 10 ccm Wasser soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Alkalien. 1 g Chlorzink soll mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniaklösung (0,96) eine klare Lösung geben; in derselben soll durch Schwefelwasserstoffwasser ein rein weisser Niederschlag entstehen; die von dem Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit soll nach dem Verdampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

II. Hydratisch, $ZnCl_2 \cdot 1^1/_2 H_2O$ [1]).

Kristallisiertes hydratisches Zinkchlorid obiger Zusammensetzung erhält man, wenn man eine sirupdicke Lösung von Chlorzink mit konzentrierter Salzsäure versetzt und stehen lässt.

Eigenschaften: Durchsichtige, farblose, äusserst hygroskopische Kristalle.

Zinkammoniumchlorid, $ZnCl_2 \cdot 3\,NH_4Cl$.

Zur Darstellung des Doppelsalzes der Zusammensetzung $ZnCl_2 \cdot 3\,NH_4Cl$ löst man nach Baxter und Lamb[2]) die der Formel entsprechenden Mengen beider Komponenten in Wasser, dampft die Lösung bis nahe zur Sättigung ein und stellt die Flüssigkeit kalt. Es scheidet sich dann das Salz aus der Lösung aus.

Eigenschaften: Schöne rhombische, luftbeständige Kristalle.

Zinkjodid, ZnJ_2.

Jodzink, Zincum jodatum.

Zur Darstellung von Zinkjodid digeriert man 1 Teil fein verteiltes Zink mit 3 Teilen Jod und 10 Teilen Wasser bis zum Verschwinden des Jodes, filtriert, dampft ein und lässt schliesslich im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure verdunsten.

Eigenschaften: Zinkjodid bildet farblose, hygroskopische. oktaedrische Kristalle, die ausser in Wasser auch in absolutem Alkohol und in wasserfreiem Aether (in Alkohol reichlicher als in Aether) löslich sind. 100 g der gesättigten wässerigen Lösung enthalten nach Dietz

bei	0°	18°	40°	60°	80°	100°	
	81,11	81,20	81,66	82,37	83,05	83,62	g Zinkjodid.

[1]) Ber. **38** (1905) 922; Z. anorg. Chem. **44** (1905) 209.

[2]) Am. Chem. J. **31** (1904) 229.

Jodzinkstärkelösung.

Zur Bereitung der Jodzinkstärkelösung zerreibt man nach A. Classen 4—5 g Stärkemehl mit wenig Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit und setzt dieselbe in kleinen Mengen und unter Umrühren zu einer siedenden Lösung von 20 g reinem Chlorzink in 100 ccm Wasser. Man kocht unter Ersatz des verdampften Wassers, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Darauf wird mit Wasser verdünnt, 2 g reines trockenes Zinkjodid hinzugefügt, zum Liter aufgefüllt und filtriert. Die klare Lösung ist in verschlossener Flasche (im Dunkeln aufbewahrt) haltbar.

Zinksulfid, ZnS.

I. Gewöhnliches.

Zur Darstellung des Zinksulfides versetzt man nach Treadwell[1]) die schwachsaure Lösung eines Zinksalzes in einem Erlenmeyerkolben mit Natriumkarbonat bis zur bleibenden Trübung. Dann löst man den entstandenen Niederschlag durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, fügt für je 100 ccm Flüssigkeit 5 g Ammonazetat und hierauf frisch bereitetes, farbloses Ammonsulfid in geringem Ueberschuss hinzu, füllt den Kolben fast ganz mit ausgekochtem Wasser an, verkorkt und lässt 12—24 Stunden stehen. Ohne den Niederschlag aufzurühren giesst man die klare, überstehende Flüssigkeit ab. Den Niederschlag übergiesst man mit einer Lösung, die in 100 ccm 5 g Ammonazetat und 2 ccm Schwefelammonium enthält, schüttelt, lässt absitzen und wiederholt dies noch dreimal. Dann bringt man den Niederschlag aufs Filter, wäscht aus und trocknet ihn.

Eigenschaften: Weisses Pulver, das sich im Gegensatz zum kristallisierten (Zinkblende) in verdünnten Mineralsäuren leicht löst.

II. Kolloides.

Zur Darstellung von kolloidem Zinksulfid fügt man nach A. Müller[2]) zu 3 ccm einer Lösung von 7,5 g reinem, kristallisiertem Zinksulfat. in 1 Liter Wasser 20 ccm Glyzerin. Dazu gibt man eine Mischung von 10 ccm Glyzerin mit 10 ccm eines Gemenges, das durch Schütteln von 130 ccm reinem Glyzerin (30 Grad Bé) mit 25 ccm gelbem Schwefelammonium, bis zum Verschwinden der Schlierenbildung erhalten worden ist. Beim Durchschütteln des ganzen Gemenges tritt Entfärbung ein;

[1]) Lehrb. d. analyt. Chem. II (1907) S. 109.

[2]) Chem. Ztg. **28** (1904) 357.

die Flüssigkeit bleibt jedoch vollkommen klar und erhält sich bei Luftabschluss auch längere Zeit so. Der Versuch gelingt aber nur, wenn Schwefelammonium nicht überschüssig vorhanden ist. Bringt man die Flüssigkeit in ein nur lose verschlossenes Gefäss, so tritt von oben her nach etwa $^3/_4$ Stunden eine schwache Opaleszenz auf; nach etwa 24 Stunden ist der ganze Inhalt des Gefässes milchig getrübt, und nach 3 Tagen beginnt Zinksulfid in zarten Flocken auszufallen.

III. Phosphoreszierendes.

Sidotsche Blende.

Um eine Blende von stark gelbgrüner Phosphoreszenz zu erhalten, setzt man nach K. A. Hofmann und W. Ducca[1]) zu einer mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung von 20 g reinstem Zinkammoniumsulfat, 5 g Kochsalz und 0,2—0,5 kristallisiertem Magnesiumchlorid in 400 ccm destilliertem Wasser 100 ccm 8proz. Ammoniakwasser. Man rührt um und lässt die Mischung lose bedeckt 24 Stunden stehen. Das klare Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Sulfid auf einem Filter gesammelt und, ohne auszuwaschen, samt diesem auf Ton (zuletzt bei 100°) getrocknet. Hierauf zerreibt man die harte Masse möglichst fein und glüht sie in einem bedeckten Porzellantiegel, der in einem weiteren Gefäss aus feuerfestem Material steht, während 30 Minuten in der vollen Hitze eines Perrotschen oder Rösslerschen Ofens. Verwendet man bei der Darstellung anstatt Kochsalz und Chlormagnesium die entsprechenden Mengen reines Magnesiumsulfat und reines Chlorkalium, so ist der Effekt noch günstig, während weder reines Alkalichlorid noch reines Magnesiumchlorid für sich allein als Zusatz genügen.

Eigenschaften: Das Präparat ist fein kristallinisch, schwarz gelblich gefärbt und durch Becquerelstrahlen, Kathodenstrahlen, Bogenlicht, Auerlicht und Tageslicht sehr stark erregbar. Erregend wirken besonders die durch violettes und vielleicht etwas weniger die durch blaues oder grünes Glas dringenden Sonnenstrahlen, während gelbes oder rotes Licht selbst die frisch erregte und darum sehr kräftige Phosphoreszenz fast augenblicklich beseitigen. Es genügt, das Präparat unter rotem Signalglas 1 Sekunde lang dem direkten Sonnenlicht auszusetzen, um vollkommenes Entleuchten zu bewirken. Bringt man danach eine stark radioaktive Substanz, wie z. B. ein mit radioaktivem Chlorblei induziertes Silberblech[2]) vor die Blende, so leuchtet diese unter starkem Flimmern weithin im Dunkeln sichtbar.

[1]) Ber. **37** (1904) 3407.

[2]) K. A. Hofmann und W. Wölfl. Ber. **36** (1903) 1044.

Verschiedene andere Vorschriften[1].

I. Sehr kräftig phosphoreszierend:

1.	Zinkammonsulfat	100	Teile
	Chlornatrium	20	Teile
	Magnesiumchlorid	1	Teil
	Manganosulfat	0,02	Teile
	(Schöne goldgelbe Phosphoreszenz.)		
2.	Zinkammonsulfat	100	Teile
	Chlornatrium	20	Teile
	Magnesiumsulfat	1	Teil
	Selendioxyd	0,02	Teile
3.	Zinkammonsulfat	100	Teile
	Natriumchlorid	20	Teile
	Magnesiumsulfat	1	Teil
	Zinnammonchlorid	0,02	Teile
4.	Zinkammonsulfat	100	Teile
	Chlornatrium	20	Teile
	Magnesiumsulfat	1	Teil
	Uranylnitrat	0,02	Teile

II. Nach Tageslichtinsolation kräftig phosphoreszierend:

1.	Zinkammonsulfat	100	Teile
	Chlornatrium	20	Teile
	Magnesiumsulfat	1	Teil
	Kadmiumsulfat	0,02	Teile
	(Gelbgrüne Phosphoreszenz.)		
2.	Zinkammonsulfat	100	Teile
	Chlornatrium	20	Teile
	Magnesiumsulfat	1	Teil
	Kupferchlorür	0,02	Teile

Soweit nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist, weisen die Präparate grüne Lumineszenz auf.

Das hierzu verwendete Magnesiumsulfat wird durch mehrfaches Umkristallisieren von Magnesiumsulfat mit Kaliumsulfat als Magnesiumkaliumsulfat erhalten. Das Chlornatrium wird in bekannter Weise gereinigt, indem man es aus einer gesättigten Kochsalzlösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff fällt, diesen Vorgang mehrfach wiederholt und endlich das reine Salz mit konzentrierter Salzsäure auswäscht.

[1]) Ducca, Dissertation, München 1905.

Zinkhydrosulfit, ZnS_2O_4.

Hydroschwefligsaures Zink.

Die Herstellung von Zinkhydrosulfit geschieht nach A. Nabl[1]) in folgender Weise: In einen Kolben, der mit absolutem, wiederholt über Natrium destilliertem Alkohol und mit granuliertem Zink (etwa so viel, dass dasselbe den Boden bedeckt) gefüllt ist, leitet man unter Luftabschluss mit Schwefelsäure getrocknetes Schwefeldioxyd. Der ganze Kolben wird, damit möglichst viel Schwefeldioxyd absorbiert wird und um etwaige Zersetzung des gebildeten Zinksalzes zu verhüten, gekühlt. Nachdem der Alkohol gesättigt ist, verkorkt man gut und lässt stehen; schon nach $^1/_2$ Stunde beginnt die Ausscheidung eines weissen Niederschlages. Man wiederholt nun öfters dieses Einleiten (unter Beobachtung derselben Kautelen) in Unterbrechungen von einem Tag, filtriert dann den weissen Niederschlag von dem Alkohol ab und beobachtet bald im Filtrate die Ausscheidung eines Niederschlags von langen, mikroskopisch feinen Nadeln. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure verliert das Salz an Volumen und büsst sein ausgesprochen kristallinisches Aussehen ein.

Eigenschaften: Zinkhydrosulfit bildet eine watteähnliche Masse, welche unter dem Mikroskop rhombische Nädelchen erkennen lässt. Es löst sich in Wasser etwa im Verhältnis 1:7 und hat grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden.

Zinksulfit, $ZnSO_3 \cdot 2H_2O$.

Schwefligsaures Zink, Zincum sulfurosum.

Zur Darstellung[2]) löst man einerseits 287 g kristallisiertes Zinksulfat, andererseits 252 g Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7H_2O$) in Wasser zu je 1 Liter und mischt beide Lösungen in der Kälte. Nach Verlauf von 20 bis 30 Minuten fällt ein Niederschlag von Zinksulfit aus. Man sammelt denselben, saugt die Mutterlauge ab, wäscht mit kleinen Mengen kalten Wassers nach, bis im Filtrat Schwefelsäure nicht mehr nachweisbar ist, und trocknet bei niedriger Temperatur.

Eigenschaften: Weisses, kristallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sich schweflige Säure.

Prüfung.

Zinksulfat. Die mit Hilfe von Salz- oder Salpetersäure bereitete Lösung (1:20) soll durch Bariumchloridlösung nur mässig getrübt werden[3]).

[1]) Monatsh. **20** (1899) 679.

[2]) B. Fischer, Neuere Arzneimittel, 6. Aufl. S. 33.

[3]) Arch. Pharm. **1891**, S. 317.

schicht sich selbst, so bilden sich manchmal nach mehreren Tagen grosse, tafelförmige Kristalle von der obigen Zusammensetzung. Gibt man zu der Flüssigkeit das gleiche Volumen Alkohol, so mischt er sich mit derselben nicht; nach und nach aber bilden sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten feine Nadeln der Zinksulfat-Ammoniakverbindung.

Eigenschaften: Kleine verfilzte, nadelige Kristalle, oder grosse tafelförmige Kristalle.

Zinkammoniumsulfat, $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Zinkammonsulfat wird nach Ducca[1]) aus Zinksulfat des Handels auf folgende Weise hergestellt: 1 kg Zinksulfat wird in einer Mischung von wässerigem 1,481 kg Ammoniak gewöhnlicher Konzentration (1000 : 8) und der zur vollständigen Neutralisation nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure (20proz.) unter Erwärmen gelöst. Die angegebenen Mengenverhältnisse sind genau zur Bildung der Verbindung erforderlich. Die Lösung wird durch einen Heisswassertrichter filtriert und erkalten gelassen. Die sich ausscheidenden Kristalle werden durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt, nochmals in heissem Wasser gelöst und umkristallisiert. Um möglichst reine, von der Mutterlauge freie Kristalle zu erhalten, empfiehlt es sich, die gesättigte warme Lösung in eine mit Eis gekühlte Kristallschale einfliessen zu lassen.

Zinkkarbonat.

Zincum carbonicum.

I. Normales, $ZnCO_3$.

Zur Darstellung von normalem, wasserfreiem Zinkkarbonat giesst man nach Kraut[2]) in eine auf 3—4° abgekühlte Lösung von 100 g Zinkvitriol in $3^1/_2$ Liter Wasser die gleichfalls abgekühlte und mit Kohlensäure gesättigte Lösung von 140 g Kaliumbikarbonat (oder 117 g Natriumbikarbonat), was dem Verhältnis $1\,ZnSO_4 : 4\,KHCO_3$ entspricht. Der entstandene dichte, körnige Niederschlag wird bei derselben Temperatur möglichst rasch abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und abgepresst.

Eigenschaften: Amorphes Pulver, das durch Waschen mit Wasser teilweise, durch Kochen mit Wasser völlig in basisches Karbonat übergeht.

[1]) Dissertation, München 1905.

[2]) Z. anorg. Chem. **13** (1897) 10.

II. Basisches.

Man bringt die Lösung von 9 Teilen kristallisiertem Natriumkarbonat zum Kochen und lässt hierzu eine Lösung von 2 Teilen Zinksulfat unter beständigem Umrühren in einem dünnen Strahl fliessen. Durch Kochen nach der Fällung befreit man den Niederschlag vom grösseren Teile der Beimengungen. Das Auswaschen des gefällten Karbonates wird durch Absitzenlassen und Dekantieren, schliesslich durch Auspressen bewirkt.

Eigenschaften: Weisses feines Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser (1 Teil in etwa 2000—3000 Teilen).

Kadmium, Cd.

Gute Handelssorten des metallischen Kadmiums enthalten mindestens 99,5% Kadmium; als Verunreinigungen kommen in Betracht: Zink, Eisen, Zinn, Blei, Kupfer, Nickel und Thallium.

Reindarstellung.

1. Die gewöhnlichste Methode der Reindarstellung von Kadmiummetall ist die elektrolytische. Nach Mylius und Funk[1]) elektrolysiert man eine konzentrierte Lösung von Kadmiumsulfat unter Anwendung von Anoden aus Rohkadmium und von Kathoden aus Platin- oder reinem Kadmiumblech mit einer Stromdichte von 0,5—1 Amp. pro Quadratdezimeter Anodenfläche. Von den Anodenflächen bürstet man das locker anhaftende kadmiumhaltige Blei hin und wieder ab. Um eine schwammige Form der Abscheidung von Kadmium an der Kathode zu vermeiden, hält man die Lösung schwach sauer; ausserdem muss man die Elektrolytflüssigkeit durch ein gut wirkendes Rührwerk in Bewegung halten, weil sonst die Abscheidung an der Kathode unegal wird und ein öfteres Auswechseln des Kathodenbleches nötig macht.

Wird das elektrolytisch abgeschiedene Metall zusammengeschmolzen und im Vakuum in einer Glasretorte noch destilliert, so gewinnt man das Kadmium in flachen Nadeln oder silberglänzenden Tafeln, die vollkommen rein sind.

2. Reines Kadmium erhält man auch, wenn man in die Lösung von Kadmiumsulfat, welches durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt wurde, einige Stangen reinen Zinks stellt. Das Kadmium schlägt sich dann in glänzenden Blättchen auf dem Zink nieder. Zur Reinigung wird das feinverteilte Metall wiederholt ausgekocht.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **13** (1897) 157.

Eigenschaften: Strahlige Säulen und Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Das Salz schmilzt bei 59—60° in seinem Kristallwasser und gibt oberhalb 100° gleichzeitig mit dem Wasser etwas Salpetersäure ab. Es ist leicht löslich in Wasser; bei 18° enthält die gesättigte Lösung 55,9% $Cd(NO_3)_2$.

Kadmiumchlorid, $CdCl_2$.

Das technische Kadmiumchlorid ist stets zinkhaltig. Zur Gewinnung eines zinkfreien Salzes führt man nach Gröger[1]) das käufliche Chlorid durch Fällen mittels Schwefelwasserstoff aus schwach salzsaurer Lösung in Sulfid über, löst letzteres in heisser, konzentrierter Salzsäure, filtriert, wenn nötig, die Lösung nach dem Verdünnen und fällt mit einem grossen Ueberschuss von reinem Ammoniumkarbonat. Nach längerer Digestion filtriert man das ausgefällte Kadmiumkarbonat ab, befreit es durch sorgfältiges Waschen von der zinkhaltigen Mutterlauge, trocknet und führt durch Glühen in Oxyd über. Das so erhaltene Kadmiumoxyd wird in Salzsäure gelöst. Die Lösung dampft man ein und entwässert den Rückstand durch stärkeres Erhitzen. Will man die Bildung basischen Salzes ganz vermeiden, so hält man die Substanz nach Dumas[2]) 6 Stunden lang in einem trockenen Chlorwasserstoffstrom im Schmelzfluss.

Eigenschaften: Wasserfreies Kadmiumchlorid bildet eine weisse Masse, die erst oberhalb 500° schmilzt. Es ist leicht löslich in Wasser. Die gesättigte Lösung enthält

bei	—7°	+1°	6°	10°	19°	25°	61°	82°
% $CdCl_2$	43,5	47,6	49,7	51,6	52,6	52,9	57,9	58,8

Das Salz ist auch etwas löslich in Methyl- und Aethylalkohol.

Kadmiumjodid, CdJ_2.

Man verdampft eine Lösung von 20 Teilen Kaliumjodid und 15 Teilen Kadmiumsulfat zur Trockene, erwärmt mit absolutem Alkohol und bringt den Auszug zum Kristallisieren[3]).

Eigenschaften: Wasserhelle, luftbeständige, grosse sechsseitige Tafeln von weissem, dem Metallglanze sich nähernden Perlglanze. Spez. Gew. 4,576. Nach Eder[4]) löst sich 1 Teil Kadmiumjodid bei 15° in 1,13 Teilen Wasser, 0,98 Teilen Alkohol (D. 0,794) und 3,6 Teilen Aether (D. 0,729). Schwefelwasserstoff fällt aus wässeriger Lösung nur langsam Kadmiumsulfid aus.

[1]) Monatsh. **25** (1904) 520.
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **55** (1859) 158.
[3]) M. Repert. **12**, 393; J.-B. **1864**, 242.
[4]) Photogr. Korresp. **13** (1876) 83.

Kadmiumsulfid, CdS.

Schwefelkadmium, Kadmiumgelb, Cadmium sulfuratum.

I. Gewöhnliches Kadmiumsulfid.

a) Amorph.

Das durch Schwefelwasserstoff gebildete amorphe Kadmiumsulfid besitzt je nach der Darstellungsweise eine zitronengelbe oder eine orangegelbe Farbe[1]).

Zitronengelb erhält man Kadmiumsulfid, wenn man 50 ccm einer konzentrierten Kadmiumsulfatlösung mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure ansäuert und dann Schwefelwasserstoff einleitet. Man kann auch so verfahren, dass man eine ammoniakalische Kadmiumsulfatlösung mit Schwefelammonium versetzt.

Orangefarbenes Kadmiumsulfid entsteht, wenn man in Wasser aufgeschlämmtes Kadmiumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff behandelt.

b) Kristallinisch.

Kristallinisches Kadmiumsulfid (künstlicher Greenockit) wird nach Schüler[2]) in folgender Weise erhalten: Man trocknet amorphes (gefälltes) Kadmiumsulfid scharf, mischt es innig mit 5 Teilen Kaliumkarbonat und ebensoviel Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem Porzellantiegel, den man in einen hessischen Tiegel stellt, etwa 1 Stunde lang nicht allzu hoch. Dann lässt man möglichst langsam erkalten. Die erstarrte Schmelze wird mit Wasser ausgezogen. Es hinterbleibt Kadmiumsulfid in Form von Kristallen; dieselben werden auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften: Das gefällte Kadmiumsulfid ist, je nach der Darstellung, ein zitronengelbes oder orangefarbenes Pulver, welches bei jedesmaligem Erhitzen bis zum Glühen und auch bei längerem Stehen erst bräunlich, dann karmoisinrot wird. Es löst sich leicht in starker, warmer Salzsäure. An trockener Luft bleibt es unverändert, an feuchter oxydiert es sich langsam.

Prüfung des Handelspräparates.

Chromgelb. Kadmiumgelb muss sich in konzentrierter Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen. Grünfärbung lässt auf Chrom schliessen.

---

[1]) Z. anal. Chem. **13** (1874) 411; Chem. Ztg. **11** (1887) 1087, 1107; **15** (1891) 329; **17** (1893) 1505; s. a. Munkert, Die Normalfarben.

[2]) Ann. **87** (1853) 34.

II. Kolloides Kadmiumsulfid.

Zur Darstellung einer kolloiden Kadmiumsulfidlösung behandelt man nach Vanino und Hartl[1]) eine Kadmiumzyanidzyankaliumlösung in entsprechender Verdünnung (0,2 g Kadmiumsulfat auf 1000 ccm Wasser) mit Schwefelwasserstoff.

Nach Prost[2]) behandelt man eine ammoniakalische Lösung von Kadmiumsulfat mit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Ausfällung. Das ausgefällte Kadmiumsulfid wird, nachdem man es durch Dekantieren mit reinem Wasser gründlich gewaschen hat, in Wasser suspendiert und mit einem Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Während dieser Operation wird das Sulfid, welches zuerst flockig war, milchig und geht nach und nach in den Kolloidzustand über. Um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen, kocht man die Lösung so lange, bis die Dämpfe Bleiazetatpapier nicht mehr schwärzen.

Eigenschaften: Die Lösung ist in durchfallendem Licht schön goldgelb und erscheint um so dunkler, je konzentrierter sie ist. Im auffallenden Licht fluoresziert die Lösung. Beim Filtrieren läuft die Lösung ohne Rückstand durch.

Kadmiumsulfat, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$.

Zur Gewinnung von Kadmiumsulfat löst man 16 Teile reines metallisches Kadmium in 15 Teilen mit der 5fachen Menge Wasser versetzter Schwefelsäure unter Zusatz von 24 Teilen Salpetersäure (25proz.), filtriert und verdunstet die Flüssigkeit bei gelinder Wärme; es schiessen dann grosse, farblose, monokline Tafeln an. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser wird das Salz frei von Salpetersäure erhalten. Geht man von Kadmiumoxyd oder Kadmiumkarbonat aus, so bedarf es natürlich keines Zusatzes von Salpetersäure.

Eigenschaften: Farblose, grosse Kristalle, leicht in Wasser löslich, 59 Teile in 100 Teilen Wasser bei 23°, unlöslich in Weingeist; verliert bei 100° nur einen Teil des Kristallwassers, den Rest erst bei schwachem Glühen.

Kadmiumkarbonat, $CdCO_3$.

Zur Darstellung von Kadmiumkarbonat lässt man nach Kraut[3]) eine wässerige Lösung von 1 Mol. reinem Kadmiumsulfat in eine siedende Lösung von 1 Mol. Natriumkarbonat einfliessen.

---

[1]) Ber. **36** (1904) 3622.

[2]) Bull. Acad. Belg. **14** (1887) 312.

[3]) Z. anorg. Chem. **13** (1887) 14.

Will man von metallischem Kadmium ausgehen, so löst man nach H. Erdmann[1]) etwa 50 g zerschnittenes oder granuliertes, technisch reines Kadmium in einem Kolben mit 200 ccm kalter Salpetersäure (spez. Gew. 1,20); die dabei entwickelten Stickoxyde leitet man in den Abzug. Wenn die Reaktion beendet ist, wird von dem ungelösten Rückstand, der die Verunreinigungen (ausser Eisen und Zink) enthält, in eine Porzellanschale abgegossen, die Flüssigkeit mit 2 Liter heissem Wasser verdünnt und mit so viel Ammoniumkarbonat versetzt, dass eben ein bleibender Niederschlag (Fällung des Eisens) entsteht, von dem man abfiltriert. Das Filtrat wird durch Ammoniumkarbonat (etwa 75 g) im Ueberschuss gefällt, wobei Zink in Lösung bleibt. Man dekantiert nun einige Zeit mit heissem Wasser in hohen Glaszylindern und wäscht sorgfältig aus. Das erhaltene Kadmiumkarbonat wird abgesaugt und entweder als Paste aufbewahrt oder auf dem Wasserbade getrocknet.

Eigenschaften: Feines, weisses Pulver, das beim Glühen in Oxyd übergeht.

Quecksilber, Hg.

Hydrargyrum.

I. Gewöhnliche Modifikation.

Quecksilber wird hüttenmässig gewonnen. Seine Darstellung im Kleinen wird im Laboratorium (als unrationell) wohl nie ausgeführt; dagegen sind die Methoden der Reinigung für das Laboratorium wichtig.

Reinigung des Quecksilbers.

I. Durch Filtration.

Mechanische Verunreinigungen enthaltendes Quecksilber wird nach Arendt[2]) mehrmals durch eine aus festem Schreibpapier hergestellte, unten mit einer feinen Nähnadel durchstochenen Düte filtriert. Die Verunreinigungen bleiben am Papier hängen. Um durch Leder zu filtrieren, verwendet man einen von Pfaundler[3]) konstruierten Apparat, der aus einer ziemlich engen eisernen Röhre mit oben aufgekittetem Glastrichter besteht. Der unterste Teil der Röhre ist zylindrisch erweitert und an seinem Ende mit einem Schraubengewinde versehen, auf welches eine Ueberwurfschraube mit Abfluss in der Mitte aufgesetzt werden kann. In diesem erweiterten Teil werden einige Scheibchen sämisch gegerbten Leders durch die Schraube so eingeklemmt, dass das Quecksilber an deren

[1]) Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893, S. 19.

[2]) Technik der anorg. Experimentalchemie 1910, S. 72.

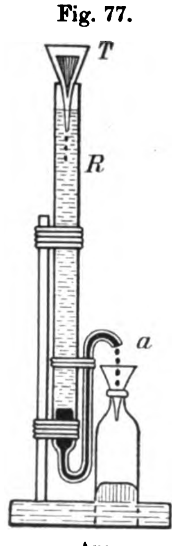
[3]) C.-B. 1879, 473.

Rändern nicht vorbeidringen kann. Wird der Apparat mit dem zu reinigenden Quecksilber gefüllt, so wird es durch seinen eigenen Druck durch das Leder gepresst und läuft in feinen Tropfen unten ab; das unten ablaufende soll nahezu den Boden des Aufnahmegefässes berühren, damit eine Oxydation des Quecksilbers durch die Luft möglichst vermieden wird.

II. Chemische Reinigung.

1. Um die elektropositiveren Metalle (Zink, Blei usw.) zu entfernen, schüttelt man nach Ostwald-Luther[1]) das Quecksilber in einem Scheidetrichter mit etwa 5proz. Mercuronitratlösung, der etwas Salpetersäure zugesetzt wird, um die Fällung vom basischen Mercuronitrat zu verhindern. Man schüttelt — je nach dem Grade der Verunreinigung — bis zu $^1/_2$ Stunde, und lüftet in der ersten Zeit des Schüttelns von Zeit zu Zeit den Stöpsel. Das so behandelte Quecksilber ist für die meisten Zwecke rein genug. Man schüttelt dann das Quecksilber wiederholt mit destilliertem Wasser durch und trocknet es mit Fliesspapier. Leitungswasser darf zum Abspülen des Quecksilbers nicht benützt werden, da sich sonst eine schwierig zu entfernende Schicht von Kalomel bilden kann. Um derartige fest anhaftende Schichten mechanisch zu entfernen, sowie um die letzten Reste des Wassers wegzunehmen, giesst man das Quecksilber durch einen 3—4fachen Fliesspapiertrichter, in dessen Spitze einige Löcher mit einer Stecknadel gebohrt sind; oder man filtriert durch Leder.

Fig. 77.



Aus Ostwald-Luther S. 584.

Ein anderer sehr bequemer Weg, trockenes Quecksilber zu erhalten, bei welchem es gleichzeitig einer nochmaligen Reinigung unterworfen wird, besteht darin, dass man das vorgereinigte Metall in einem sehr feinen Strahle durch eine 60—100 cm hohe Schicht einer mit Salpetersäure angesäuerten Mercuronitratlösung fliessen lässt, die in beistehend gezeichnetem Apparat (siehe Fig. 77) enthalten ist.

T ist ein zu einer feinen Spitze ausgezogener Trichter, aus welchem das Quecksilber in die Röhre R tritt. An diese ist unten ein dickwandiges Rohr von 1—2 mm Weite angeschmolzen und wie die Figur zeigt gebogen; das Quecksilber sammelt sich im unteren Teile, die Tröpfchen reinigen sich, und das Metall fliesst trocken bei a in demselben Maße ab, wie oben neues hinzukommt. Die Erhebung von a ist so zu bemessen, dass die Quecksilbersäule im weiteren Teile des Rohres mindestens 5 cm

[1]) Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl. (1910), 164.

hoch steht, nachdem das Ganze mit der Mercuronitratlösung gefüllt ist. Die Röhre ist an der Stange eines Stativs befestigt, dessen Bodenplatte mit einem erhöhten Rand versehen wird, um vorbeigelaufenes Quecksilber zusammenzuhalten. (Der Apparat hat bei Benutzung durch mehrere Personen im Laboratorium den Uebelstand, dass man an Stelle des eingegossenen eigenen reinen Quecksilbers das ev. verunreinigte des Vorgängers erhält.)

Verunreinigungen mit Alkalimetall (Amalgamrückstände) — erkennbar an der Bildung brauner Flecken beim Auftropfen auf Porzellan — wird durch Stehenlassen in flacher Schale unter etwa 20proz. Salzsäure bei etwa 50° beseitigt[1]).

Um Quecksilber von Silber und Gold zu reinigen, muss man es destillieren; hiezu dient der in Fig. 78 gezeichnete Apparat (Hulett)[2]). Das zu reinigende Quecksilber wird aus dem Rundkolben A, der einen langen Hals und ein langes Seitenrohr b hat, in die Vorlage R unter möglichst niedrigem Druck (Wasserluftpumpe) destilliert. Um die Wärme besser auszunutzen, kann man über das Sand- oder Asbestbad, auf dem A steht, ein Becherglas m mit abgebrochenem Boden stülpen, das oben mit einer Asbestscheibe bedeckt wird. Durch das mit Schraubenquetschbahn versehene Gummirohr E wird in das Rohr c, dessen unteres kapillar ausgezogenes Ende nahe am Boden des Quecksilbers mündet, ein langsamer Strom trockenen (Chlorkalzium, Watte) Stickstoffs oder Kohlendioxyds eingeleitet. Man normiert die Flammenhöhe so, dass die Kondensationsgrenze ungefähr bei b liegt, und kann dann etwa 200 g Quecksilber in der Stunde destillieren. Beim Destillieren beobachtet man zuweilen im Rohr b ein intensives grünes Aufleuchten, besonders wenn durch stärkeres Erhitzen die Kondensationsgrenze nach unten getrieben wird[3]).

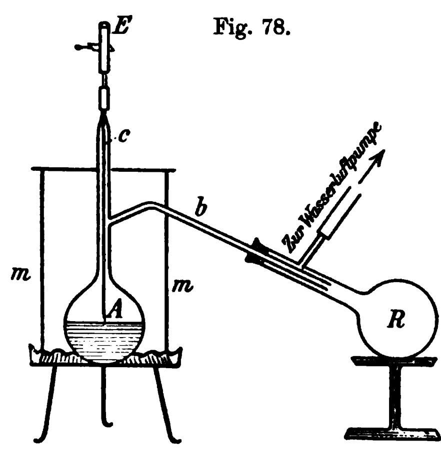


Fig. 78.

Aus Ostwald-Luther S. 686.

Um Quecksilber von Blei, Kupfer, Zink und Zinn zu reinigen, bringt man[4]) Quecksilber in ein schräg gestelltes Eisenrohr, durch

[1]) S. a. Treadwell, Lehrb. der anal. Chem. 1911, II, 614; Friedrichs, Z. angew. Chem. **27** (1914) 24.

[2]) Z. phys. Chem. **33** (1900) 611; s. a. **72** (1910) 136.

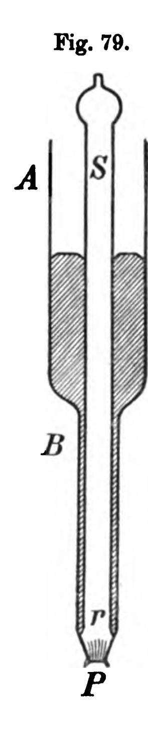
[3]) Chem. News **108** (1913) 224; C.-B. **1914**, I, 725.

[4]) Arch. Soc. phys. et nat. Genève [4] **38** (1914) 46.

welches ein Luftstrom hindurchperlt. Beim Erwärmen auf 150° oxydieren sich die genannten Verunreinigungen. Das reine Quecksilber wird dekantiert oder abfiltriert. Bei wenig verunreinigtem Quecksilber dauert die Operation einen Tag, bei starker Verunreinigung Tag und Nacht.

Verunreinigte Quecksilberreste sammelt man in einer Flasche mit Mercuronitratlösung, die man von Zeit zu Zeit durchschüttelt. Da das Mercuronitrat die Neigung hat, Glasstopfen zu verkleben, schmiert man diese mit ein wenig Vaselin ein.

Fig. 79.



2. Für die Reinigung des Quecksilbers hat sich nach Wilh. Palmaer[1]) auch folgende Methode sehr gut bewährt: Der Apparat (1/4 der nat. Gr.)[2]) besteht aus einem zylindrischen Glasgefäss A, in welches das Quecksilber gegeben wird und an dem ein engeres Rohr B angeschmolzen worden ist. In der unteren Mündung des Rohres B ist ein Glasstopfen P eingeschliffen, auf dem Ritzen r angebracht sind, und welcher an einen Glasstab (oder Rohre) S angeschmolzen ist. Der Glasstab dient als Handhabe zum Herausnehmen und Einsetzen des Stopfens. Der Apparat wird so befestigt, dass der Stopfen P in die Lösung taucht, durch welche das Quecksilber tropfen soll, und wird dann mit Quecksilber gefüllt. Bei einer gewissen Druckhöhe dringt ein feiner Regen von Quecksilbertröpfchen aus den Ritzen r hervor.

Auf dem Stopfen P (Durchmesser 15 mm) sind 40 bis 50 Ritzen angebracht. Diese sind 15 mm lang und 0,25 mm breit; die Tiefe beträgt etwa 1/3 der Breite, so dass die Ritzen sich unter dem Mikroskope als flache Vertiefungen zeigen. Um aus diesen Ritzen das Quecksilber hinauszupressen, ist ein Druck von 7 cm Quecksilber erforderlich. Wenn der Behälter A etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt wird, so fliesst in der Minute in normaler Salpetersäure etwa 200 g Quecksilber hinaus. Der Behälter A fasst etwa 3 kg. Der untere Rand des Rohres B ist etwas zurückgebogen, und der Stopfen P unten etwas abgerundet, wodurch verhindert wird, dass der Stopfen P oder seine Fassung beim unvorsichtigen Einsetzen zersplittert wird. Weil eine Druckhöhe von 7 cm erforderlich ist, um das Quecksilber hindurchzupressen, so hört der Quecksilberregen auf, bevor noch alles Quecksilber durchgelaufen ist. Die hierdurch im engen Zwischenraum zwischen S und B zurückgelassene Quecksilbermenge beträgt aber nur etwa 150 g.

---

[1]) Ber. **22** (1899) 1391.

[2]) Wird von Max Koehler & Martini, Berlin W., geliefert.

Ist Quecksilber verschüttet worden, so kann man dessen Weiterrollen durch Vorlegen von Stanniol verhindern. Man entfernt die Hauptmenge des Quecksilbers mit Hilfe von Sägespänen, indem man es zusammenfegt. Aus den Ritzen des Fussbodens kann man es mit kleinen Schnitzeln von Stanniol entfernen oder mit Zinkstaub, mit dem es sich zu einer festen Masse vereinigt.

Prüfung[1]).

Fremde Metalle. a) Werden 20 g Quecksilber unter gutem Abzug in einem Porzellanschälchen erhitzt, so darf kein wägbarer Rückstand hinterbleiben.

b) Kocht man 5 g Quecksilber mit 5 ccm Wasser und 4,5 g Natriumthiosulfat in einem Probierrohre ungefähr 1 Minute lang, so darf das Quecksilber seinen Glanz nicht verlieren und höchstens einen schwach gelblichen Stich annehmen.

II. Kolloides Quecksilber.

Zur Darstellung von kolloidem Quecksilber wird nach Lottermoser[2]) eine stark verdünnte Lösung von Mercuronitrat in eine ebenfalls verdünnte Lösung von Stannonitrat unter Umrühren eingegossen. (Beide Lösungen dürfen nur eben so viel freie Säure enthalten, dass die Ausscheidung basischer Salze vermieden wird.) Es bildet sich eine tiefbraune Flüssigkeit. Das Verhältnis der Reagentien berechnet sich nach $2\,HgNO_3 \cdot 2\,H_2O + Sn(NO_3)_2$, doch muss ein ziemlich bedeutender Ueberschuss an Zinnoxydulnitrat angewendet werden, da sich sonst das kolloide Quecksilber leicht verändert. Die Flüssigkeit wird mit einer konzentrierten Lösung von Ammonzitrat versetzt, wodurch das kolloide Quecksilber ausgesalzen wird. Die braune Farbe der Flüssigkeit geht in Schwarz über und es entsteht ein feiner schwarzer Niederschlag. Es wird nun mit Ammoniak unter Umrühren und Vermeidung starker Erwärmung neutralisiert. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung abgehebert, noch etwas Flüssigkeit durch Absaugen mit einem porösen Tonfilter entfernt und die noch ziemlich dünnflüssige Paste im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Silberglänzende Stücke, die sich in Wasser mit tiefblauer Farbe lösen.

---

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) J. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 486.

Mercurooxyd, Hg_2O.

Quecksilberoxydul, Hydrargyrum oxydulatum.

Das Quecksilberoxydul wird nach E. Schmidt [1]) bereitet durch Anreiben von fein verteiltem Quecksilberchlorür mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, oder durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge (Eingiessen von 100 Teilen Liquor hydrargyri nitrici oxydulati [2]) in eine Lösung von 4 Teilen Kalihydrat in 50 Teilen Alkohol). Die erhaltene schwarzbraune Masse wird auf einem Filter gesammelt und nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser unter Lichtabschluss bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Eigenschaften: Quecksilberoxydul ist ein geschmack- und geruchloses Pulver von schwarzbrauner Farbe, welches in Wasser unlöslich ist. Das spez. Gew. des aus Kalomel durch Kalilauge bereiteten Produktes beträgt 18,69. Es besitzt geringe Beständigkeit und zerfällt beim Aufbewahren, besonders am Licht und beim Erwärmen, teilweise sogar schon bei der Darstellung, in Quecksilberoxyd und Quecksilber.

Mercurioxyd, HgO.

Quecksilberoxyd, Hydrargyrum oxydatum.

I. Gelbes Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum oxydatum flavum.

Nach dem Kommentar zum Deutschen Arzneibuch (5. Ausgabe (1910) I, 686) giesst man in einem hohen Glaszylinder Quecksilberchloridlösung unter Umrühren in überschüssige Natronlauge (nicht umgekehrt, weil sich sonst auch Quecksilberoxychlorid bilden würde). Die Fällungsflüssigkeiten sollen auf etwa 30° abgekühlt sein, um eine möglichst feine Verteilung des Niederschlages zu gewährleisten; auch nimmt der Niederschlag in der Wärme eine mehr gelbrote Farbe an. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag lässt man unter Umrühren 1 Stunde bei mässiger Wärme stehen, um die Zersetzung des Quecksilberchlorides völlig zu Ende zu führen, d. h. die Bildung von Quecksilberoxychlorid zu vermeiden, und etwa gebildetes Quecksilberoxychlorid möglichst zu zersetzen.

---

[1]) Ausf. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 1060.

[2]) Zu dessen Bereitung werden 100 Teile kristallisiertes Quecksilberoxydulnitrat in einem Porzellanmörser fein zerrieben und mit 18 Teilen reiner verdünnter Salpetersäure (25 % HNO_3) versetzt. Das Gemisch wird unter Vermeidung von Wärme in so viel destilliertem Wasser aufgelöst, dass die ganze Menge 1000 Teile beträgt.

Eigenschaften: Gelbes, amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen im Probierrohr unter Abscheidung von Quecksilber verflüchtigt. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure.

Das Präparat muss vor Licht geschützt in gut verschlossenen Glasgefässen aufbewahrt werden.

Prüfung[1]).

Chlorid. Die Lösung von 1 g Quecksilberoxyd in 5 ccm Salpetersäure (1,150—1,152) und 15 ccm Wasser darf durch Silbernitratlösung höchstens schwarz opalisierend getrübt werden.

Sulfat. Die Lösung von 1 g Quecksilberoxyd in 5 ccm Salpetersäure (1,150—1,152) und 15 ccm Wasser darf durch Bariumnitratlösung nicht verändert werden.

Nitrat. Wird eine Mischung von 1 g Quecksilberoxyd, 2 ccm Wasser und 2 ccm Schwefelsäure (1,84) nach dem Erkalten mit Ferrosulfat überschichtet, so darf sich an der Berührungsfläche der beiden Schichten keine gefärbte Zone bilden.

Nicht flüchtige Verunreinigungen. 2 g Quecksilberoxyd dürfen nach dem Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Gehalt an rotem Quecksilberoxyd. Beim Schütteln mit Oxalsäurelösung muss sich das Präparat allmählich in ein weisses, kristallinisches Pulver umwandeln. (Rotes Oxyd wird dabei nicht angegriffen.)

II. Rotes Quecksilberoxyd. (Auf nassem Wege.)

Hydrargyrum oxydatum rubrum via humida paratum.

1. Man löst nach E. Dufan[2]) 100 g Quecksilberchlorid in 500 ccm destillierten Wassers, und 180 g Kaliumkarbonat in 500 ccm heissem Wasser; letztere Lösung fügt man zur ersteren hinzu und setzt das Kochen so lange fort, bis der gebildete braune Niederschlag rot geworden ist. Dann lässt man absetzen, dekantiert, fügt eine Lösung von 15—20 g Kalihydrat zu und kocht noch einige Minuten. Schliesslich wäscht man bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus.

2. Nach Bosetti erhält man rotes Quecksilberoxyd, wenn man heisse konzentrierte Bariumhydroxydlösung in kochende Quecksilberchloridlösung einfliessen lässt, bis der zuerst dunkelbraune Niederschlag in Hochrot überzugehen beginnt, dann sofort mit kochendem Wasser verdünnt und auswäscht.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) J. Pharm. Chim. [6] **16**, 439—442; C.-B. 1902 II, 1519.

Eigenschaften: Orangerotes, feines Pulver, das ohne Rückstand flüchtig ist und sich in schwachen Säuren ohne Gasentwicklung löst. Unter dem Mikroskop erscheint es als kristallinisch. Es ist leicht zerreibbar.

Prüfung[1]).

Gehalt an gelbem Oxyd. Wird 1 g Quecksilberoxyd mit 10 ccm Oxalsäurelösung (1 : 10) innerhalb einer Stunde häufig geschüttelt. so darf es keine wesentliche Farbenveränderung erleiden.

Die Prüfungen auf Chlorid, Sulfat, Nitrat und nicht flüchtige Verunreinigungen werden ausgeführt wie beim gelben Quecksilberoxyd.

Mercuronitrit, $HgNO_2$.

Salpetrigsaures Quecksilberoxydul.

In ein hohes Becherglas, welches Salpetersäure vom spez. Gew. 1,041 enthält, giesst man nach Ray[2]) so viel Quecksilber, dass der Boden des Glases bis auf eine ring- oder hufeisenförmige Fläche damit bedeckt ist. Die Kristalle, welche sich an der konvexen Oberfläche des Quecksilbers bilden, werden durch die bei Beginn der Reaktion entwickelten Gase fortwährend beiseite und auf die vom Quecksilber freie Bodenfläche getrieben. Lässt man aber über Nacht stehen, so findet sich auf der Oberfläche des Metalles eine Kruste von Nitrit, welche die weitere Einwirkung der Säure auf das Quecksilber verhindert. Man muss nun das Becherglas sanft neigen, damit die Salzkruste von dem Metall herabrutscht und dessen blanke Oberfläche der Einwirkung der Säure wieder zugänglich wird; diese Manipulation muss man im Laufe eines Tages etwa 4—5mal wiederholen. Anstatt das Becherglas zu neigen, kann man auch mit einem Glasstabe die Kristalle vorsichtig von dem Quecksilber herunterschieben. Der Prozess dauert etwa eine Woche. Zweckmässig setzt man den Versuch in mehreren Bechergläsern gleichzeitig an. Das Salz wird schliesslich auf Tontellern getrocknet. Das so erhaltene, für manche Zwecke hinreichend reine Salz enthält Verunreinigungen zweierlei Art: Winzige Quecksilberkugeln, die sich leicht der Beobachtung entziehen, und etwas Mercuronitrat, welches aus der anhaftenden Mutterlauge stammt. Um ein absolut reines Präparat zu gewinnen, muss das Salz mit einer reichlichen Menge Wasser einige Zeit zum Sieden erhitzt werden. Dabei zersetzen sich etwa 18% des Nitrits in Quecksilber und Mercurinitrit, während bei weitem der grössere Teil des Salzes unverändert in Lösung geht. Die gesättigte Lösung wird noch

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) Ann. **316** (1901) 220.

heiss durch ein gehärtetes Filter filtriert und das Filtrat kräftig mit einem Glasstab umgerührt. Auf diese Weise erhält man ein feines Kristallmehl, welches auf porösem Ton getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt wird. Die Gegenwart selbst von Spuren von Luftfeuchtigkeit bewirkt eine langsame Zersetzung unter Bildung von Stickoxyden.

Eigenschaften: Feines Kristallmehl, das sich bei 100° unter Entwicklung von Stickoxyd zersetzt.

Mercuronitrat, $HgNO_3 \cdot H_2O$.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Hydrargyrum nitricum.

In einer Porzellanschale wird nach E. Schmidt[1]) 1 Teil metallischen Quecksilbers mit 1,5 Teilen reiner Salpetersäure (von 25% HNO_3) übergossen und das Gemenge, vor Staub geschützt, einige Tage an einem kühlen Ort beiseite gestellt. Das nach obiger Vorschrift im Ueberschuss vorhandene Quecksilber löst sich allmählich zum Teil auf unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, welches sich an der Luft in rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd verwandelt. Das gebildete Quecksilberoxydulnitrat scheidet sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche des Quecksilbers in Kristallen aus. Sobald sich die Menge derselben nicht mehr vermehrt, erwärmt man die Mischung gelinde, bis sich die ausgeschiedenen Kristalle wieder gelöst haben, filtriert die saure Lösung durch Asbest von dem ungelösten Quecksilber ab und stellt sie 24 Stunden an einem kühlen Ort beiseite. Die ausgeschiedenen Kristalle sind, nach dem vollständigen Abtropfen, zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Sollten die erhaltenen Kristalle noch nicht farblos sein, so löst man sie nach dem Zerreiben in der gleichen Gewichtsmenge warmen Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, und stellt die filtrierte Lösung zur Kristallisation beiseite.

Die erhaltenen Mutterlaugen sind mit so viel konzentrierter Salpetersäure zu versetzen, dass sie davon annähernd 25% enthalten; sie werden alsdann von neuem mit überschüssigem Quecksilber in obiger Weise in Reaktion gebracht.

Eigenschaften: Farblose, schwach nach Salpetersäure riechende Tafeln oder Säulen. An trockener Luft, leichter über Schwefelsäure, verliert das Salz sein Kristallwasser. Beim Erhitzen auf 70° schmilzt es unter Zersetzung; bei höherer Temperatur bildet sich Quecksilberoxyd und Stickstoffdioxyd. In etwa gleichviel warmen Wassers löst sich das Quecksilberoxydulnitrat klar auf zu einer Flüssigkeit von saurer Reaktion und von ätzendem, metallischem Geschmack (Quickwasser); es ist noch leichter löslich auf Zusatz einiger Tropfen Salpeter-

[1]) Ausf. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 1071.

säure. Durch viel Wasser wird Mercuronitrat zersetzt, indem sich unter Abspaltung von Salpetersäure hellgelbes basisches salpetersaures Salz von wechselnder Zusammensetzung bildet.

Prüfung[1]).

Nichtflüchtige Verunreinigungen. 2 g Mercuronitrat sollen beim Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Oxydsalz. 1 g Mercuronitrat wird in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3—5 Tropfen Salpetersäure (1,153) gelöst. Die Lösung wird mit 15 ccm Wasser verdünnt, mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und filtriert; das Filtrat soll mit Schwefelwasserstoffwasser nur Spuren eines Niederschlages zeigen.

Millonsche Base, $(NHg_2)_2O \cdot 4H_2O$.

Man übergiesst nach Gerresheim[2]) frisch gefälltes, alkalifreies Quecksilberoxyd mit kohlensäurefreiem Ammoniak und lässt es mit demselben mehrere Tage bei 40—60° stehen. Die Reaktion, die unter starker Erwärmung verläuft, ist schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit beendet. Durch Dekantieren wird die Base dann von der grössten Menge des überschüssigen Ammoniaks befreit, dann mit Alkohol und mit Aether gewaschen, wodurch ein schnelles Trocknen herbeigeführt wird.

Das alkalifreie Quecksilberoxyd wird erhalten, indem zu konzentrierter Natronlauge eine heisse Lösung von reinem Quecksilberchlorid gegossen und darauf durch Dekantieren so lange ausgewaschen wird, bis das Waschwasser neutral reagiert und frei von Chlor ist. Dann wird das Oxyd bei 100° getrocknet, und hernach gut zerrieben, damit es später besser mit dem Ammoniak in Berührung kommt.

Eigenschaften: Die Millonsche Base besitzt eine gelbe Farbe, welche bei längerem Stehen am Licht an der Oberfläche etwas ins Graue übergeht. Sie ist unlöslich in Alkohol, Aether und andern Lösungsmitteln, welche nicht chemisch auf sie einwirken; in Wasser, besonders in warmem, ist die Base etwas löslich (bei 17° 1:13000, bei 80° 1:1700). Aus der heiss gesättigten Lösung kristallisiert die Base beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, anscheinend rhombischen Kristallen. Beim Reiben im Mörser findet ein fortwährendes Knistern statt, hervorgerufen durch teilweise örtliche Zersetzungen der Verbindung. In trockener Luft, leichter beim Erwärmen auf 50—60° färbt sich die Base unter Wasserabgabe braun und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen; bei schnellem Erhitzen findet die Zersetzung unter Explosion statt.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) Ann. **195** (1879) 376.



Mercurochlorid, HgCl.

Quecksilberchlorür, Kalomel, Hydrargyrum chloratum.

Kalomel ist ein technisches Produkt.

Zur Darstellung von Kalomel im kleinen Maßstab giesst man nach E. Schmidt[1]) in die filtrierte Auflösung von 3 Teilen Chlornatrium in der 4—5fachen Menge Wasser unter Umrühren 100 Teile Mercuronitratlösung, dargestellt aus 10 Teilen Mercuronitrat, 1,5 Teilen reiner Salpetersäure und 88,5 Teilen Wasser. Um die Bildung von basischem Mercuronitrat zu vermeiden, wendet man einen Ueberschuss von Chlornatrium an; ferner muss die Mercuronitratlösung in die Kochsalzlösung gegossen werden (nicht umgekehrt). Den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag von Quecksilberchlorür lässt man, vor Licht geschützt, absetzen, giesst die darüber stehende Flüssigkeit ab, rührt ihn von neuem mit kaltem Wasser an, lässt wieder absetzen und giesst ab. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis die abgegossene Lösung durch Silbernitratlösung nur noch sehr wenig getrübt wird. Hierauf sammelt man den Niederschlag auf einem Filter.

Eigenschaften: Mercurochlorid ist unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren. Beim Kochen mit Salzsäure oder den Lösungen der Chloride des Ammoniums und der Alkalien geht es unter Abscheidung von Quecksilber in Mercurichlorid über. Bei langsamem Erhitzen sublimiert es ohne vorher zu schmelzen.

Prüfung[2]).

Quecksilberoxydulnitrat. Eine Probe des zu prüfenden, vollkommen trockenen Quecksilberchlorürs soll sich beim Erhitzen in einem trockenen Reagenzrohr vollständig verflüchtigen, ohne dabei saure Dämpfe auszustossen.

Quecksilberchlorid. Der wässerige Auszug des Quecksilberchlorürs darf mit salzsaurer Zinnchlorürlösung keine weisse, beim Erwärmen grau werdende Trübung ergeben.

Mercuriammoniumchlorid. Uebergiesst man das zu prüfende Quecksilberchlorür mit Kali- oder Natronlauge, so darf beim Erwärmen keine Entwicklung von Ammoniak eintreten.

Lösliche Salze. Beim Verdampfen des wässerigen Auszuges von Quecksilberchlorür soll kein Rückstand verbleiben.

---

[1]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 1033.

[2]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 1041.

Metallisches Quecksilber. Die Anwesenheit von metallischem Quecksilber wird dadurch nachgewiesen, dass man das Quecksilberchlorür in der Kälte mit reiner Salpetersäure, welche mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, schüttelt. Hierdurch wird das metallische Quecksilber gelöst und kann in dem Filtrate mit Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden.

Mercurichlorid, $HgCl_2$.

Quecksilberchlorid, Sublimat, Hydrargyrum bichloratum corrosivum.

Quecksilberchlorid ist ein technisches Produkt.

Eigenschaften: Weisse, durchscheinende Prismen. geruchlos, von widerlichem, ätzend scharfem Metallgeschmack.

100 Teile Wasser lösen nach Poggiale

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	5,73	6,57	7,39	8,43	9,62	11,34	13,86	17,29	24,3	37,05	53,96 Teile $HgCl_2$.

Das Salz löst sich auch in 3 Teilen Alkohol und in 12—14 Teilen Aether. Es schmilzt bei 265° zu einer farblosen Flüssigkeit und verwandelt sich bei 307° in einen farblosen Dampf. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

Prüfung[1]).

Durch Schwefelwasserstoff nicht fällbare Verunreinigungen. Man leitet in die Lösung von 5 g Quecksilberchlorid in 100 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (1,124) Schwefelwasserstoff ein, bis das Quecksilber vollständig gefällt ist, und verdampft das farblose Filtrat auf dem Wasserbade; es darf kein wägbarer Abdampfrückstand hinterbleiben.

Arsen. Wird das bei obiger Prüfung erhaltene Schwefelquecksilber mit einer Mischung von 5 ccm Ammoniaklösung und 45 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure weder eine gelbe Farbe noch einen gelben Niederschlag zeigen.

Quecksilberchlorür und andere in Aether unlösliche Verunreinigungen. 1 g gepulvertes Quecksilberchlorid soll sich in 25 ccm Aether vollständig lösen.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Mercuriammoniumchlorid, $NH_2 \cdot HgCl$.

Umschmelzbarer weisser Präzipitat, Quecksilberamidochlorid, Hydrargyrum amidato bichloratum.

Eine Lösung von 2 Teilen Quecksilberchlorid in 40 Teilen heissen destillierten Wassers wird nach E. Schmidt [1]) nach vollständigem Erkalten und Filtrieren unter Umrühren in 3 Teile Ammoniakwasser (von 10% NH_3) gegossen und der Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt. Die klare Flüssigkeit soll alkalisch reagieren. Nach möglichst vollständigem Abtropfen wäscht man den Niederschlag mit kleinen Mengen kalten, destillierten Wassers so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit neutral ist. Ein längeres Auswaschen, namentlich mit grösseren Mengen heissen Wassers, ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Niederschlages zu vermeiden.

Eigenschaften: Weisses, amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches auf der Zunge einen metallischen Geschmack erzeugt. Durch heisses Wasser, auch durch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser wird Mercuriammoniumchlorid zersetzt in Chlorammonium und basisches Mercuriammoniumchlorid (Oxydimercuriammoniumchlorid).

Mercurobromid, HgBr.

Quecksilberbromür.

Mercurobromid wird nach Saha und Choudhuri [2]) hergestellt durch Zusatz von Kaliumbromidlösung zu einer Lösung von Mercuronitrat, die mit wenig Salpetersäure (2 ccm Säure auf 200 ccm Wasser) versetzt ist. Nach 24 Stunden wird der schwere, weisse Niederschlag durch Dekantation von unverändertem Quecksilberoxydulnitrat freigewaschen und dann filtriert. Man trocknet über Chlorkalzium. Da die Substanz merklich vom Licht beeinflusst wird, werden alle Operationen im Dunkeln ausgeführt.

Eigenschaften: Weisses Pulver, das weit weniger lichtempfindlich ist als Quecksilberjodür, jedoch im unmittelbaren Sonnenlichte teilweise zersetzt wird.

Mercuribromid, $HgBr_2$.

Quecksilberbromid.

Man übergiesst nach W. Reinders [3]) Quecksilber mit Wasser, tropft Brom allmählich hinzu, solange dieses entfärbt wird und lässt

[1]) Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 1049.

[2]) Z. anorg. Chem. 77 (1912) 42.

[3]) Z. physik. Chem. 32 (1900) 495.

nach dem Erwärmen und Filtrieren kristallisieren. Durch Umkristallisieren wird das Salz gereinigt. Man trocknet bei möglichst niederer Temperatur und reinigt das Salz durch Sublimation in einer Porzellanschale, welche auf einem Sandbade erwärmt wird und mit einer anschliessenden umgekehrten Kristallisierschale bedeckt ist. Das Quecksilberbromid sublimiert dann in schönen weissen Nadeln, während in der Porzellanschale nur wenig schwarzer Rückstand bleibt.

Eigenschaften: Sublimiertes Quecksilberbromid bildet schöne weisse Nadeln; aus wässeriger Lösung kristallisiert es in Blättchen. 1 Liter Wasser löst bei Zimmertemperatur etwa 5 g des Salzes, Alkohol löst viel mehr.

Mercurojodid, HgJ.

Quecksilberjodür.

Man giesst nach R. Varet[1]) unter beständigem Umrühren eine verdünnte Jodkaliumlösung in die Lösung einer äquivalenten Menge von Mercuronitrat in sehr verdünnter Salpetersäure (1 Mol. Säure auf 2 Mol. Quecksilberoxydulnitrat). Man erhält auf diese Weise einen grüngelben Niederschlag, den man vor Licht geschützt durch Dekantieren wäscht, wobei er eine schöne gelbe Farbe annimmt. Dann bringt man ihn auf das Filter, wäscht gut aus und trocknet im Trockenschrank bei 110°, aber immer unter Abschluss des Lichtes. Das so erhaltene Produkt ist vollkommen rein.

Eigenschaften: Gelbes Pulver, geruch- und geschmacklos; in Alkohol und Aether ganz, in Wasser nahezu unlöslich. Durch Licht wird es in Quecksilber und Quecksilberjodid umgewandelt. Beim Erhitzen färbt sich das Salz bei etwa 70° rot, bei weiterem Erwärmen dunkelviolett. Bei 290° schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit, aus der bei vorsichtigem Erhitzen durchsichtige, gelbe Kristalle von unzersetztem Quecksilberjodür entstehen. Die Sublimation des Quecksilberjodürs beginnt schon bei etwa 120°. Mässig erwärmtes Quecksilberjodür nimmt beim Erkalten seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder an.

Mercurijodid, HgJ_2.

Quecksilberjodid, Hydrargyrum bijodatum.

I. Rote Modifikation.

Man löst nach dem Kommentar zum Deutschen Arzneibuch (5. Ausgabe (1910) I, 676) 4 Teile Quecksilberchlorid in 80 Teilen Wasser und 5 Teile Jodkalium in 15 Teilen Wasser, und giesst beide Lösungen gleichzeitig in dünnem Strahl unter Umrühren in 100 Teile kaltes Wasser.

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] 8 (1896) 89.

Der so erhaltene, sehr fein verteilte Niederschlag wird abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis eine Probe der Waschflüssigkeit durch Silbernitratlösung nur noch schwach opalisierend getrübt wird. Dann wird das Salz bei 70° getrocknet.

II. Gelbe Modifikation.

Gelbes Quecksilberjodid entsteht aus dem gewöhnlichen roten Salz, wenn man letzteres in Alkohol löst und die erhaltene farblose Lösung in kaltes Wasser giesst. Es bildet sich zunächst eine blassgelbe Emulsion; nach einigen Stunden scheidet diese kleine tafelförmige gelbe Kristalle aus.

Eigenschaften: Das gewöhnliche, rote Quecksilberjodid bildet ein feines kristallinisches Pulver ohne Geschmack und Geruch. In Wasser ist es fast unlöslich (1 Teil in 6000—7000 Teilen); dagegen löst es sich in 250 Teilen kaltem oder in 40 Teilen siedendem Alkohol. Ferner ist es löslich in Aether, Chloroform, Glyzerin usw.

Die gelbe Modifikation ist bei gewöhnlicher Temperatur labil; sie geht nach einiger Zeit, besonders beim Verreiben, in die rote über.

Prüfung.

Quecksilberchlorid. Die wässerige Lösung darf Lackmuspapier nicht röten.

Salzsäure. Die wässerige Lösung darf mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag geben.

Nesslers Reagenz.

1. Nach Nessler[1]) nimmt man zur Darstellung 32,2 g Quecksilberjodid, 20 g Kaliumjodid und löst in 50 ccm Wasser. Die Lösung füllt man zu 200 ccm auf. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein kleiner Teil des überschüssigen Quecksilberjodids aus.

20 ccm dieser Lösung werden dann mit 30 ccm konzentrierter Kalilauge versetzt.

2. Nach Winkler[2]) nimmt man 10 g Quecksilberjodid, 5 g Kaliumjodid, 20 g Aetznatron und 100 g Wasser.

Nach Vanino und A. Hatt ist die Empfindlichkeitsgrenze fast völlig gleich, wenn man bei der Nesslerschen Vorschrift sehr konzentrierte Kalilauge verwendet. Sie liegt zwischen 0,00005—0,000025 mg Ammoniak.

---

[1]) J. Nessler, Dissertation, Freiburg 1856.

[2]) Chem. Ztg. 23 (1899) 541.

Mercurisulfid, HgS.

Quecksilbersulfid, Zinnober, Hydrargyrum sulfuricum rubrum.
Handelsbezeichnungen: Scharlachzinnober, Chinesischrot, Vermillon.

I. Darstellung auf trockenem Wege.

Diese Methode besteht im Prinzipe darin, durch Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel das amorphe schwarze Schwefelquecksilber (Quecksilbermohr) herzustellen, dasselbe zu sublimieren, sodann zu zerreiben und wenn möglich von freiem Schwefel zu reinigen.

Man mengt z. B. zu diesem Zwecke 1 Teil Schwefel innig mit 6 Teilen Quecksilber in einem eisernen Gefässe bei mässiger Hitze bis zum Schmelzen und sublimiert in tönerne, lose gestopfte Gefässe aus einem tiefen Sandbade. Das braunrote Sublimat wird beim Pulvern scharlachrot.

II. Darstellung auf nassem Wege.

1. Eine bessere Ausbeute lässt sich auf nassem Wege erzielen. Zu diesem Zweck bereitet man sich[1]) Kaliumpentasulfid durch Glühen von kohlensaurem Kali mit $^2/_3$ seines Gewichtes Schwefel und Auflösen in Wasser. In dieser Lösung von Fünffach-Schwefelkalium reibt man Quecksilber mittels eines Pistills so lange unter Erwärmen, bis es in eine dunkelrote, pulverige Masse verwandelt worden ist, von der man dann die Brühe abgiesst. Dieser noch unansehnliche Zinnober wird nun in eiserne Pfännchen gebracht, darin mit wenig verdünnter Aetzlauge angerührt, und auf eine Temperatur von 40—50° erwärmt, bis er brennend rot erscheint, worauf man erkalten lässt und auswäscht. Man vermeide zu grosses Erwärmen, da sonst die Farbe ins Braunrote übergeht.

2. Man zerreibt nach Barff 50 g Quecksilber und 20 g Schwefel aufs feinste und digeriert das Gemenge von schwarzem Quecksilbersulfid und Schwefel mit einer Lösung von 12 g Aetzkali in etwa 60 g Wasser bei etwa 45° tagelang unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Farbe des Sulfides in glänzendes Rot übergeführt ist.

3. Nach Liebig[2]) behandelt man weisses unschmelzbares Präzipitat (Mercuriammoniumchlorid) mit einer mit Schwefel gesättigten Schwefelammonlösung längere Zeit bei 45—50°. Der Farbenübergang erfolgt nur sehr langsam. Die schön rot entwickelte Farbe wird mit Kalilauge behandelt, ausgewaschen und getrocknet.

4. Hausamann versetzt Quecksilberchloridlösung mit verdünntem Ammoniak im Ueberschuss und fügt zu der die weisse Fällung ent-

[1]) J. G. Gentele, Lehrb. der Farbenfabrikation, II (1909), 224.

[2]) Ann. 5 (1833) 239; 7 (1833) 49.

haltenden Flüssigkeit eine reichliche Menge Natriumthiosulfatlösung. Aus der so gewonnenen Quecksilbersalzlösung scheidet sich beim Erwärmen auf 50—60° ein hellrotes, auf 70—80° ein schön hochrotes Pulver aus[1]).

Eigenschaften: Das Quecksilbersulfid ist eine kristallinische rote Masse. Das spez. Gew. des Zinnobers ist 8,2. In Wasser und Alkohol vollständig unlöslich. Beim Erhitzen färbt sich Zinnober bräunlich, bei 250° braun, bei noch stärkerem Erhitzen schwarz, aber beim Erkalten wieder rot. Jeder Zinnober verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur am Licht, wird dunkel und zuletzt schwarz, besonders durch Gehalt an feinem Quecksilber[2]).

Prüfung[3]).

Da der reine Zinnober in der Hitze vollkommen flüchtig ist, so können Beimengungen leicht ermittelt werden, wenn man eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz in einem Porzellantiegel erhitzt. Bleibt hiebei ein weisser Rückstand, so rührt er gewöhnlich von einer Beimengung von Schwerspat her. Schwarze Rückstände zeigen Bleifarben, rote Rückstände Eisenoxydfarben an. Auftretende Färbungen beim Ausschlämmen z. B. in Alkohol deuten auf organische Farbstoffe.

Mercurosulfat, Hg_2SO_4.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul.

Erhitzt man 1 Teil Quecksilber mit $^1/_2$—1 Teil konzentrierter Schwefelsäure, bis etwa die Hälfte des Quecksilbers in festes Salz übergegangen ist, so erhält man Mercurosulfat. Unangegriffenes Quecksilber giesst man ab, das Salz wäscht man mit wenig kaltem Wasser.

Eigenschaften: Weisses, schweres Kristallmehl oder kleine farblose Prismen. In Wasser ist dasselbe nur wenig löslich (1 : 500), dagegen löst es sich leicht in konzentrierter heisser Schwefelsäure. Am Licht nimmt es leicht eine graue Farbe an.

Mercurisulfat, $HgSO_4$.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Reines neutrales Mercurisulfat wird nach Cox[4]) hergestellt, indem Quecksilber wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure so lange eingedampft wird, bis das gesammelte Metall in Mercurisulfat verwandelt ist. Das Produkt wird dann durch 7 n-Schwefelsäure auf dem

[1]) Ber. 7 (1874) 1747.

[2]) S. a. Munkert, Die Normalfarben.

[3]) J. G. Gentele, Lehrb. d. Farbenfabrikation, II (1909), 225.

[4]) Z. anorg. Chem. 40 (1904) 165.

Goochtiegel rasch ausgewaschen und so lange abgesaugt, bis es vollständig trocken ist.

Eigenschaften: Das Quecksilberoxydsulfat bildet eine weisse kristallinische Masse oder, wenn es aus überschüssiger Schwefelsäure kristallisiert worden ist, silberglänzende, sternförmig gruppierte Blättchen. Beim Erhitzen wird es, ohne Zersetzung zu erleiden, zunächst gelb, dann braun, beim Erkalten verschwinden diese Färbungen wieder. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Salz. Mit sehr wenig Wasser zusammengebracht, geht wasserfreies Mercurisulfat in weisse Kristalle von der Zusammensetzung $HgSO_4 \cdot H_2O$ über. Durch viel Wasser, namentlich in der Wärme, wird Mercurisulfat in freie Schwefelsäure und in gelbes basisches Quecksilberoxydsulfat umgewandelt.

Mercurizyanid, $Hg(CN)_2$.

Quecksilberzyanid, Hydrargyrum cyanatum.

Man versetzt nach H. Erdmann[1]) in einem Kolben verdünnte wässerige Blausäure mit gelbem Quecksilberoxyd, bis die Flüssigkeit auf Lackmuspapier stark alkalisch reagiert. Zu dem Filtrat gibt man noch so viel Blausäure, dass es danach riecht und deutlich sauer reagiert. Dann wird zur Kristallisation eingedampft. Bevor man die Mutterlaugen zur zweiten Kristallisation eindampft, versetzt man sie wieder mit etwas Blausäure.

Eigenschaften: Weisse, quadratische Säulen und Pyramiden. Geruchlos, aber von scharfem, ekelhaft metallischem Geschmack. Beim Erhitzen im Probierrohr zerspringen die Kristalle, schmelzen dann und zersetzen sich schliesslich unter Bildung von Quecksilber und Zyangas. Ein Teil des letzteren scheidet sich immer in polymerem Zustande als schwarzbraunes Pulver (Parazyan) ab. Ein Liter Wasser löst bei 20° etwa 93 g Quecksilberzyanid.

Mercurirhodanid, $Hg(CNS)_2$.

Quecksilberrhodanid, Rhodanquecksilber.

Man vermischt wässerige Lösungen äquivalenter Mengen von Rhodankalium (10 Teile) und Mercurinitrat (88 Teile). Die Lösung von Mercurinitrat wird nach E. Schmidt[2]) auf folgende Weise dargestellt: 12,5 Teile Quecksilberoxyd werden durch gelindes Erwärmen in einem

[1]) Anleit. z. Darst. chem. Präp. 1891, S. 24.

[2]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 1077.

Kölbchen in 30 Teilen reiner 25proz. Salpetersäure gelöst; die erkaltete Lösung wird alsdann mit Wasser bis auf 100 Teile verdünnt.

Eigenschaften: Weisses Pulver. Es verbrennt beim Anzünden oder Erhitzen unter Aufschwellen, indem unter Entwicklung giftiger Quecksilberdämpfe eine ausserordentlich voluminöse, aus rohem Mellon bestehende Masse zurückbleibt (Pharaoschlangen).

Zinn, Sn.

Stannum.

I. Darstellung von reinem Zinn.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des Handelszinns sind Blei, Eisen, Antimon, Arsen, Kupfer, Schwefel.

Aus dem Handelsprodukt erhält man reines Metall[1]), indem man das Zinn in Form von Zinnfeile durch überschüssige Salpetersäure oxydiert (wobei nicht zur Trockene eingedampft werden darf), das erhaltene Oxyd mit Salzsäure und Wasser auswäscht und durch Erhitzen mit Zuckerkohle bis zur schwachen Weissglut reduziert.

Man kann auch so verfahren[2]), dass man Bankazinn durch Eingiessen in Wasser granuliert und das granulierte Metall mit kalter Salzsäure behandelt. Man unterbricht die Operation vor völliger Lösung des Zinns, wodurch Kupfer, Blei, Antimon und ein Teil des Arsens mit ungelöstem Zinn zurückbleiben, während ein anderer Teil des Arsens sich als Arsenwasserstoff verflüchtigt. Die Lösung enthält ausser Zinn nur Spuren von Zink. Man erhitzt zum Sieden, fällt mit Sodalösung und behandelt den Niederschlag mit Salpetersäure, um das Zinn in unlösliche Metazinnsäure überzuführen und das Zink zu entfernen. Die erhaltene Zinnsäure reduziert man mit Zuckerkohle.

Die Reduktion des Zinndioxydes gelingt auch leicht durch Verschmelzen mit Zyankalium. Nach H. und W. Biltz[3]) schmilzt man ein Gemisch von 20 g fein gepulvertem Zinndioxyd und 20 g Zyankaliumpulver in einem Porzellantiegel, der durch das Gemisch zu etwa $^3/_4$ gefüllt ist, $^1/_2$ Stunde vor dem Gebläse. Nach dem Erkalten wird der Zinnregulus (12—15 g) mit Wasser gereinigt.

Um metallisches Zinn aus den salzsäurehaltigen Lösungen der Stanno- und der Stanniverbindungen zu erhalten, benützt man am zweckmässigsten Zinkstangen.

---

[1]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp. 1893.

[2]) Handbuch von Gmelin-Kraut, 7. Aufl. IV, S. 243.

[3]) Uebungsbeispiele.

Eigenschaften: Reines Zinn ist ein fast silberweisses, glänzendes Metall vom spez. Gew. 7,287 (bei 15°). Es besitzt kristallinische Struktur und knistert beim Biegen (Zinngeschrei). Es ist härter als Blei und wird (infolge Ueberganges in eine andere Modifikation) bei 200° so spröde, dass es sich pulvern lässt. Schmelzpunkt: 232°.

II. Darstellung besonderer Formen des Zinns.

Zinnpulver.

Stannum raspatum.

Um Zinn zu pulvern, schmilzt man reines Zinn in einem eisernen Mörser, lässt dann dasselbe auf 200° erkalten und verwandelt es in diesem spröden Zustande durch Zerstossen in ein feines Pulver.

Zinnschwamm.

Argentine.

Zur Darstellung löst man 200 g Zinnchlorür in 3 Liter Wasser. giesst diese Lösung in 2 Liter Natronlauge von 1,33 spez. Gew., die mit 3 Liter Wasser verdünnt und mit 30 g Zyankalium versetzt ist, stellt in diese Lösung Streifen von Zinkblech und wäscht dann den ausgeschiedenen Zinnschwamm sorgfältig mit Wasser aus. Hiebei zerfällt letzterer in ein hell weissgraues, sehr beständiges Pulver.

Prüfung[1]).

Blei, Kupfer, Eisen und Zink.

5 g Zinn werden mit 40 ccm Salpetersäure auf dem Wasserbade digeriert, bis die vollständige Umwandlung des Metalles in ein weisses Pulver erreicht ist. Man dampft vollständig ein, rührt den Abdampfrückstand mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure (1,153) und 50 ccm Wasser an und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und dampft es auf dem Wasserbade so weit wie möglich ein. Den Abdampfrückstand nimmt man mit 10 ccm Wasser auf. Es soll an Unlöslichem nichts Wägbares zurückbleiben (Blei). Man filtriert nötigenfalls und versetzt das Filtrat mit Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion. Die Flüssigkeit darf keine blaue Farbe annehmen (Kupfer). Man versetzt mit Schwefelammonium und lässt die Mischung 4—5 Stunden bei ca. 50° stehen. Ein etwa entstandener Niederschlag betrage nach dem Glühen nicht mehr als 0,002 g (Eisen, Zink).

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.



Zinnamalgam.

Zinnamalgam lässt sich leicht darstellen durch Eingiessen von Quecksilber in geschmolzenes Zinn, wobei man das Metall ständig umrührt. (Quecksilberdämpfe, Abzug!)

Eigenschaften: Die kristallisierten Zinnamalgame sind weiss wie Zinn. spröde, würfelförmig kristallisiert. Sie zeigen je nach ihrem Gehalt an Zinn folgende Schmelzpunkte[1]):

Atomproz. Hg:	Schmelzpunkt	Atomproz. Hg:	Schmelzpunkt
0	231,5°	54,6	122,75°
0,7	229,4°	60,1	114,0°
3,0	224°	66,7	105°
7,8	215,5°	69,2	101,5°
16,2	199,75°	74,6	93,5°
26,4	180,0°	87,4	81,5°
30,9	170,5°	93,2	ca. 72°
36,2	159,25°	97,4	ca. 45°
45,7	140,5		

Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Zinnoxydulhydrat.

Man erhält Stannohydroxyd durch Fällung einer wässerigen Lösung von Zinnchlorür mit überschüssigem Ammoniak oder Ammoniumkarbonat. Der entstandene weisse Niederschlag setzt sich zuerst gut ab, wird beim Auswaschen auf dem Filter oder durch Dekantieren aber schleimig und lässt sich schlecht filtrieren.

Eigenschaften: Stannohydroxyd bildet frisch gefällt einen weissen Niederschlag, der beim Trocknen im Vakuum ein amorphes, gelbbraunes Pulver liefert. In Wasser ist es fast ganz unlöslich; in feuchtem Zustande absorbiert es Luftsauerstoff und geht allmählich in Stannihydroxyd über.

Stannooxyd, SnO.

Zinnoxydul.

Zur Darstellung von Stannooxyd fügt man nach Mixter[2]) zu Zinnchlorürlösung einen Ueberschuss von wässerigem Ammoniak und erhitzt das Gemisch mehrere Tage auf dem Dampfbade. Die entstandene dunkle, kristallinische Masse wird ausgewaschen, bei 100° getrocknet und in einem Kohlensäurestrom so lange auf 400° erhitzt, bis

[1]) Puschin, Z. anorg. Chem. **36** (1903) 207.

[2]) Am. J. Sci. (Sill) [4] **27**, 229; C.-B. **1909**, I, 1792.

kein Ammoniak und Wasser mehr weggehen. Das so erhaltene, fast schwarze, kristallinische Produkt enthält etwas Zinndioxyd, eine Spur Ammoniak und Wasser.

Einfacher ist folgende Darstellungsweise von Ditte[1]): Man fällt Stannohydroxyd, reinigt es durch öfteres Digerieren mit Wasser und erhitzt schliesslich die wässerige Suspension zum Sieden. Man fügt nun einen Kristall von Zinnchlorür hinzu; der Niederschlag färbt sich sofort rosenrot und verwandelt sich in wenigen Minuten fortgesetzten Siedens in grüne oder violette Kristalle des wasserfreien Stannooxydes. (Die Wirkung des Zinnchlorürs besteht darin, dass sich ein Oxychlorür bildet, welches unter Regenerierung der Salzsäure leicht zersetzt wird. etwa nach $Sn(OH)Cl = SnO + HCl$. Die wieder frei gewordene Salzsäure bildet mit anderem Stannohydroxyd von neuem Oxychlorür usf.)

Eigenschaften: Je nach der Darstellungsweise erhält man Stannooxyd von ganz verschiedenem Aussehen. Das nach Mixter erhaltene ist fast schwarz, nach Ditte dunkelgrün oder violett; nach anderen Methoden entstehen auch bläulichschwarze oder rote Kristalle. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Säuren zu Stannosalzen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie unter Feuererscheinung zu Zinndioxyd.

Stannihydroxyd, $SnO_2 \cdot nH_2O$.

Zinnsäure.

I. α-Zinnsäure.

Die α-Zinnsäure lässt sich darstellen, indem man eine Alkalistannatlösung mit verdünnter Säure (unter Vermeidung eines Ueberschusses der letzteren) zersetzt, und den gebildeten Niederschlag bis zur vollständigen Reinigung mit destilliertem Wasser digeriert. Beim Trocknen an der Luft entsteht zum Teil bereits β-Zinnsäure.

Eigenschaften: α-Zinnsäure bildet einen voluminösen amorphen Niederschlag, der sich etwas in Wasser löst und Lackmuspapier rötet. An der Luft getrocknet besitzt die Substanz ungefähr die Zusammensetzung $SnO_2 \cdot 2H_2O (= Sn[OH]_4)$; im Vakuum entsteht $SnO_2 \cdot H_2O (= H_2SnO_3)$. Die getrockneten glasartigen Hydrate sind aber nicht einheitlich, sondern enthalten wechselnde Mengen der β-Säure.

II. β-Zinnsäure.

Metazinnsäure.

Zur Darstellung reiner β-Zinnsäure (frei von der α-Modifikation) taucht man nach Engel[2]) Zinnstäbe in Salpetersäure vom spez. Gew.

[1]) Compt. rend. **94** (1882) 792, 864; Ann. Chim. Phys. [5] **27** (1882) 145.

[2]) Compt. rend. **124** (1897) 765; C.-B. 1897, I, 709.

1,3—1,4, wäscht das gebildete Oxydationsprodukt (ein Gemisch der α- und β-Säure), löst es in wenig Natronlauge, fällt durch Zusatz von überschüssigem Natriumhydroxyd Natriummetastannat, filtriert dieses ab und zersetzt es durch Salpetersäure. Die ausgeschiedene β-Zinnsäure trocknet man an der Luft.

Eigenschaften: Die luftrockene hydratische β-Zinnsäure bildet weisse, amorphe, leicht zerreibbare Stücke von wechselndem Hydratgehalt.

Stannochlorid, $SnCl_2$.

Zinnchlorür.

I. Hydratisch, Zinnsalz, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Zur Darstellung von Zinnsalz löst man granuliertes Zinn in reiner Salzsäure in der Wärme, dampft unter erneutem Zusatz von Zinn ein und lässt kristallisieren. Die Lösung des Metalles vollzieht sich viel rascher bei Anwendung einer Platinschale als eines Porzellan- oder Glasgefässes. Steht eine genügend grosse Platinschale nicht zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die Auflösung des Zinns durch Zugabe eines reinen Platinbleches zu fördern.

Eigenschaften: Zinnsalz kristallisiert aus seinen Lösungen in grossen, wasserhellen, farblosen Säulen und Tafeln, die widerlichen metallischen Geschmack besitzen. Die Kristalle sind nicht zerfliesslich, lösen sich aber sehr leicht in Wasser. Bei 15° enthält 1 Liter der gesättigten Lösung 1333 g Zinnchlorür auf 494 g Wasser, und hat das spez. Gew. 1,827.

Volumengewichte verschieden konzentrierter Lösungen (nach Gerlach)

Vol.-Gew.	Proz. $SnCl_2 + 2H_2O$	Vol.-Gew.	Proz. $SnCl_2 + 2H_2O$	Vol.-Gew.	Proz. $SnCl_2 + 2H_2O$
1,013	2	1,212	28	1,497	54
1,026	4	1,230	30	1,525	56
1,040	6	1,249	32	1,554	58
1,054	8	1,268	34	1,582	60
1,068	10	1,288	36	1,613	62
1,083	12	1,309	38	1,644	64
1,097	14	1,330	40	1,677	66
1,113	16	1,352	42	1,711	68
1,128	18	1,374	44	1,745	70
1,144	20	1,397	46	1,783	72
1,161	22	1,421	48	1,821	74
1,177	24	1,445	50	1,840	75
1,194	26	1,471	52		

II. Anhydrisch.

Zur Darstellung von wasserfreiem Zinnchlorür verfährt man folgendermassen[1]): Man erhitzt Zinnsalz langsam auf dem Gasofen; das Salz schmilzt in seinem Kristallwasser, wird dann teigförmig und allmählich ganz fest. Schliesslich schmilzt das entwässerte Salz wieder zusammen. Man füllt es nach dem Erkalten in eine beschlagene Retorte aus schwer schmelzbarem Glase, deren oberen Teil man, zur Verhütung zu starker Ausstrahlung, mit einer Haube aus Drahtnetz oder Asbest versieht, und destilliert möglichst rasch in eine Porzellanschale, welche man mit einer zweiten Schale bedeckt hält. Da das Zinnchlorür erst bei etwa 620° siedet, muss das Feuer sehr stark sein; am besten bedient man sich eines kleinen Gebläseofens als Heizquelle. Der Hals der Retorte wird mit einem Bunsenbrenner erhitzt, damit er nicht durch erstarrendes Chlorür verstopft wird.

Bei einem Gehalt an Eisen geht mit dem zuletzt destillierenden Zinnchlorür etwas Eisen über; durch Wiederholung der Destillation ist es zu entfernen.

Eigenschaften: Wasserfreies Zinnchlorür bildet eine durchscheinende, fast rein weisse Masse von Fettglanz und muscheligem Bruch. Bei 250° schmilzt es zu einer öligen Flüssigkeit, welche die Tiegel durchdringt und rissig macht; nach dem Erkalten bleibt es noch längere Zeit flüssig. Es löst sich ausser in Wasser (siehe unter I) auch in Aether, Alkohol, Azeton, Essigester und Pyridin. In festem Zustande ist es an der Luft ziemlich gut haltbar.

Prüfung[2]).

Sulfat. Man löst 1 g Zinnchlorür in 5 ccm Salzsäure (1,19) und verdünnt mit 50 ccm Wasser; diese Lösung soll durch Bariumchloridlösung keine Veränderung erleiden.

Ammoniumverbindungen. Wird 1 g Zinnchlorür mit 10 ccm Natronlauge (1,3) erhitzt, so darf Ammoniak nicht entweichen, welches mit feuchtem Lackmuspapier nachzuweisen wäre.

Erden, Alkalien und Eisen. 2 g Zinnchlorür werden in 10 ccm Salzsäure (1,19) gelöst. Man verdünnt die Lösung mit 100 ccm Wasser und leitet in dieselbe bis zur vollständigen Ausfällung des Zinns Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Abdampfrückstand geglüht. Der Glührückstand betrage nicht mehr als 0,001 g. Erwärmt man den Glührückstand mit

[1]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp., 1893.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

1 ccm Salzsäure (1,124), verdünnt dieselbe sodann mit 20 ccm Wasser und versetzt die Flüssigkeit mit Kaliumrhodanidlösung, so darf höchstens schwache Rotfärbung eintreten.

Arsen. 2 g Zinnchlorür werden mit 10 ccm Salzsäure (1,19) einige Minuten gekocht; die Flüssigkeit soll während einer Stunde klar und farblos bleiben.

Zinnchlorürlösung.

Solutio Stanni chlorati, Bettendorffsches Reagenz.

1. Zur Darstellung nimmt man 5 Teile Zinnchlorür und rührt mit 1 Teil Salzsäure (1,124—1,126) zu einem Brei an und sättigt letzteren mit trockenem Chlorwasserstoff.

2. Nach M. de Jong[1]) werden 25 g Zinnchlorür in ein 150 ccm fassendes Fläschchen gebracht, in welchem sich 150 ccm Aether befinden. Hiezu fügt man, nachdem die grössere Menge des Salzes gelöst ist, so viel Salzsäure (spez. Gew. 1,124 = 25%), bis die ätherische Lösung vollkommen klar ist (etwa 20 ccm) und giesst dann die klare Flüssigkeit ab. Die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit wird mit 5 ccm Salzsäure versetzt, hierauf 5 ccm von obigem Reagens hinzugegeben, gut geschüttelt und der Probierzylinder einige Minuten in Wasser von 40° C gestellt. Die Empfindlichkeitsgrenze ist für As^{III} bei 0,0015, für As^{V} 0,03, während die Empfindlichkeitsgrenze bei der ersten Methode für As^{III} bei 0,003, für As^{V} bei 0,006 liegt.

Prüfung[2]).

Durch Alkohol fällbare Verunreinigungen. Mit 10 Raumteilen Alkohol (85%) vermischt, soll die Zinnchlorürlösung auch nach Verlauf einer Stunde nicht getrübt werden.

Schwefelsäure. 5 ccm Zinnchlorürlösung, mit 50 ccm Wasser verdünnt, sollen nach Zusatz von Bariumchloridlösung innerhalb 10 Minuten nicht getrübt werden.

Stannichlorid, $SnCl_4$.

Zinnchlorid, Zinntetrachlorid, Zinnkomposition, Physik.

I. Hydratisch, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

Zur Darstellung des gewöhnlichen hydratischen Zinnchlorids sättigt man eine wässerige Lösung von Zinnchlorür mit Chlorgas und dampft die Flüssigkeit in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme ein.

[1]) Z. anal. Chem. **41** (1902) 598; s. a. Arch. Pharm. **252** (1914) 381 und F. Hartwagner, Dissertation, München 1914.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Eigenschaften: Weisse, undurchsichtige, spitze Kristalle, die bei etwa 60° schmelzen. Sie sind an der Luft zerfliesslich; im Vakuum verlieren sie 3 Mol. Kristallwasser. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser.

Volumgewichte verschieden konzentrierter Lösungen bei 15° (nach Gerlach):

Vol.-Gew.	Proz. $SnCl_4 + 5H_2O$	Vol.-Gew.	Proz. $SnCl_4 + 5H_2O$	Vol.-Gew.	Proz. $SnCl_4 + 5H_2O$
1,012	2	1,2268	34	1,538	66
1,024	4	1,242	36	1,563	68
1,036	6	1,259	38	1,587	70
1,048	8	1,2755	40	1,614	72
1,059	10	1,293	42	1,641	74
1,072	12	1,310	44	1,669	76
1,084	14	1,329	46	1,698	78
1,097	16	1,347	48	1,727	80
1,110	18	1,366	50	1,759	82
1,1236	20	1,386	52	1,791	84
1,137	22	1,406	54	1,824	86
1,151	24	1,426	56	1,859	88
1,165	26	1,447	58	1,893	90
1,180	28	1,468	60	1,932	92
1,195	30	1,491	62	1,969	94
1,210	32	1,514	64	1,988	96

II. Anhydrisch.

1. Wasserfreies Zinnchlorid wird in kleinem Maßstab gewöhnlich dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über geschmolzenes Zinn. Man verfährt dabei nach Erdmann[1]) in folgender Weise: 150 g reines Zinn (granuliert oder in Stangen) werden in einer beschlagenen tubulierten Retorte auf dem Gasofen bis zum Schmelzen erhitzt, worauf man durch ein Glasrohr, welches dicht an der Oberfläche des geschmolzenen Metalles mündet, einen kräftigen, trockenen Chlorstrom einleitet. An die Retorte schliesst sich ein möglichst langer Kühler an; zwei Woulffsche Flaschen dienen als Vorlage und werden in Eiswasser gestellt, um die Kondensation des sehr flüchtigen Chlorides zu bewirken. Das verdichtete Chlorid wird aus einem Fraktionierkolben, der etwas Stanniol enthält (zur Entfernung des freien Chlors), mit eingesetztem Thermometer destilliert.

Bei raschem Einleiten von Chlor tritt Feuererscheinung ein, wenn das Gaseinleitungsrohr in das schmelzende Zinn taucht.

2. Für die Darstellung grösserer Quantitäten wasserfreien Zinnchlorids hat Lorenz[2]) folgende Vorschrift gegeben: Man bedient sich

[1]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp., 1893.
[2]) Z. anorg. Chem. **10** (1895) 44.

der in der Abbildung 80 wiedergegebenen Apparatur. Ein einseitig zugeschmolzenes Rohr A von 5 oder 6 cm Weite und 75—100 cm Länge ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen abgeschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Rückflusskühler geführt ist, und durch dessen andere Bohrung ein Gaseinleitungsrohr bis nahe an den Boden hinabragt. Das Rohr A wird bis hoch oben (a) mit Zinngranalien angefüllt; zweckmässig giesst man auch von Anfang an so viel Zinntetrachlorid ein, dass das Mündungsende des Einleitungsrohres in die Flüssigkeit eintaucht (b). Man leitet nun bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Chlor ein. Das Chlor wird ausserordentlich rasch aufgebraucht, so dass im oberen Teil von A keine Spur des Gases zu bemerken ist, auch wenn das Einleiten sehr rasch geschieht.

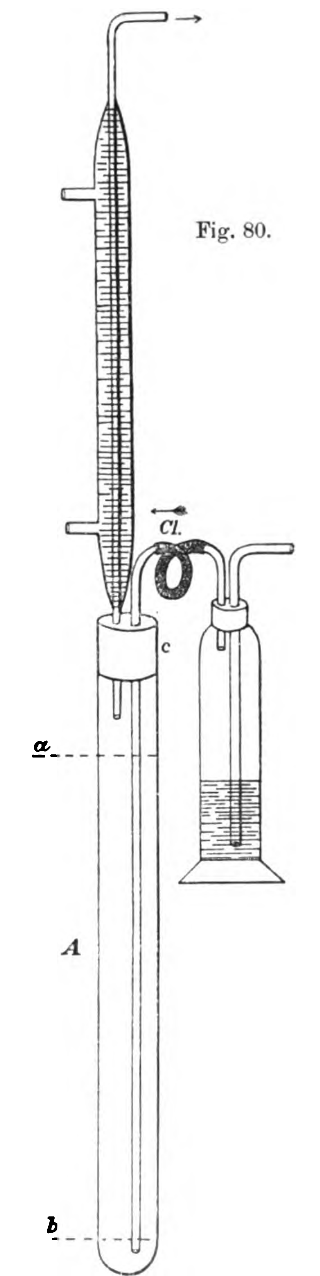


Fig. 80.

Man reguliert den Strom am besten so, dass das vorhandene und gebildete Zinnchlorid nicht allzuheftig ins Sieden gerät. Die Zunahme des gebildeten Produktes ist von Minute zu Minute bemerkbar, und bald wird der Gegendruck der Flüssigkeitssäule so gross, dass es notwendig ist, das Einleitungsrohr etwas herauszuziehen. Die Zinngranalien werden sehr rasch verbraucht und rutschen allmählich, ohne zu schmelzen, immer mehr und mehr herab. Der Kühler ist für gewöhnlich ausser Tätigkeit, und erst wenn das Rohr schon sehr voll wird, beginnt seine Funktion.

Das gebildete Produkt wird abgegossen und destilliert; eine Reinigung zur Entfernung von freiem Chlor ist nicht erforderlich. Es zeigt sofort den richtigen Siedepunkt von 114°.

Man kann nach der beschriebenen Methode mit Leichtigkeit im Verlauf einiger Stunden bis zu 2 kg des Tetrachlorides herstellen.

E i g e n s c h a f t e n: Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die noch nicht bei —29° gefriert, bei 114° unzersetzt siedet. An der Luft stösst sie bei gewöhnlicher Temperatur weisse Nebel aus. Durch Einwirkung feuchter Luft, beziehungsweise durch Zusatz der berechneten Menge Wasser entstehen Kristalle des Trihydrates

$SnCl_4 \cdot 3H_2O$. Werden 22 Teile Zinnchlorid mit 7 Teilen Wasser zusammengebracht, so entsteht das Pentahydrat $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Mit Alkohol reagiert die Verbindung unter Bildung von Aether und Ausscheidung von Oxychloriden. Mit Aether entsteht ein Aetherat $SnCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Stannichlorid-Chlorwasserstoff, $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$.

Zinnchloridchlorwasserstoffsäure.

Zinnchloridchlorwasserstoffsäure wird nach folgendem Verfahren von Seubert[1]) leicht erhalten: Zu einer gewogenen Menge Zinnchlorid wird die nach dem Verhältnis $SnCl_4 : 6H_2O$ berechnete Menge Wasser in Form von starker, reiner Salzsäure zugefügt. 100 Teile Zinnchlorid verlangen 41,64 Teile Wasser, entsprechend 62,15 Teilen 33proz. Salzsäure (spez. Gew. 1,166). Die Vereinigung erfolgt unter starker Erwärmung und unter Entweichen von Chlorwasserstoff. Auf den Kolben, in welchem die Mischung vorgenommen wurde, setzt man einen mit Zuleitungs- und Ableitungsrohr versehenen Stopfen und leitet in die Flüssigkeit einen Strom getrockneten Chlorwasserstoffes, wobei man durch sanftes Umschwenken des Kolbens die Absorption des Gases möglichst unterstützt. Es müssen bei Einhaltung obiger Vorschrift noch 8 Teile Chlorwasserstoff zugeführt werden. Sobald keine Aufnahme von Salzsäure mehr zu beobachten ist, unterbricht man das Einleiten und kühlt den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation, und bald ist der ganze Inhalt des Kolbens zu einer blätterigen, farblosen Kristallmasse erstarrt. Namentlich an der Oberfläche ziehen sich oft breite, glänzende Flächen durch den ganzen Kolben hin. Mutterlauge wird bei dieser Methode gar nicht erhalten; das Produkt kann sofort geschmolzen und in die zur Aufbewahrung bestimmten Gefässe übergefüllt werden.

Eigenschaften: Blätterige, farblose Kristallmasse, die bei etwa 20° schmilzt. Die Substanz verliert beim Stehen an der Luft Chlorwasserstoff und ist sehr zerfliesslich. Im zugeschmolzenen Rohr ist sie haltbar.

Stannibromid, $SnBr_4$.

Zinnbromid, Zinntetrabromid.

Wasserfreies Zinnbromid wird nach folgender bequemen Methode von Lorenz[2]) leicht in grösseren Mengen erhalten: In einen Destillierkolben (von bis zu 500 ccm Inhalt) bringt man 2—3 cm lange, massive Stückchen Zinn, wie man solche durch Zerschneiden des käuflichen

[1]) Ber. **20** (1887) 793.

[2]) Z. anorg. Chem. **9** (1895) 366.

Stangenzinns leicht erhalten kann, und verschliesst den Kolben mit einem Stopfen, der einen geräumigen, unten zur Kapillare ausgezogenen Tropftrichter trägt. Die Kapillare endigt noch im Halse des Kolbens und ragt nicht in die Destillationskugel hinein. Das Destillationsrohr ist ziemlich weit unten am Halse des Kolbens angesetzt, damit unter dem Kork eine tote Luftschicht entsteht. Das Destillationsrohr verbindet man mit einem Chlorkalziumrohr. Man lässt nun aus dem Tropftrichter tropfenweise Brom zufliessen und kann den Apparat dann sich selbst überlassen. Die Reaktion ist zunächst äusserst heftig, so dass das Eintropfen des Broms durch eine Kapillare durchaus notwendig ist. An den Stellen, wo das Brom auftropft, sieht man zuweilen eine schwache Feuererscheinung auftreten, und das Zinn wird lebhaft vom Brom zerfressen, ausgehöhlt und abgerundet. Die passende Temperatur (35° bis höchstens 59°, Siedepunkt des Broms!) wird von der Reaktion selbst geliefert, und es gelingt leicht, das Zutropfen des Broms so zu regulieren, dass der Inhalt des Kolbens nicht zu warm wird und die Destillationskugel noch gut mit der Hand angefasst werden kann. Während der Operation darf in dem Destillationsrohr keine Flüssigkeit (Zinnbromid oder Brom) auftreten; auch soll dasselbe keine Bromdämpfe enthalten. Der so im Gang befindliche Apparat funktioniert von selbst weiter, solange Zinn im Kolben vorhanden ist. Man kann ihn gefahrlos über Nacht ohne jede Beaufsichtigung arbeiten lassen, wenn man nur Sorge trägt, dass im Tropftrichter sich genügend Brom befindet. Am Boden des Kolbens sammelt sich eine durch Brom gefärbte Flüssigkeit an. Sobald sich eine genügende Quantität gebildet hat und nur noch wenig Zinn vorhanden ist, erwärmt man den Inhalt zum Sieden, wobei man den Kolben so stellt, dass das Destillationsrohr nach oben gerichtet ist. Die Flüssigkeit wird in wenigen Minuten völlig bromfrei und besitzt sofort den richtigen Siedepunkt des Zinntetrabromides. Man kann nun das Kölbchen neigen und direkt abdestillieren, oder besser den Inhalt zur Destillation in ein anderes Kölbchen übergiessen. Das erhaltene Produkt siedet konstant bei 201° und ist völlig rein. Es erstarrt in der Vorlage bald zu einer schneeweissen, prachtvoll kristallisierenden Masse.

Eigenschaften: Weisse Kristallmasse, die an der Luft nur wenig raucht. Sie schmilzt leicht zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit. Beim Liegen an der Luft zerfliesst die Substanz bald unter Wasseraufnahme. Mit wenig Wasser vereinigt sie sich zum Hydrat $SnBr_4 \cdot 4\,H_2O$. Die wässerigen Lösungen trüben sich bald und scheiden Stannihydroxyd aus.

Stannojodid, SnJ_2.

Zinnjodür.

1. Zinnjodür wird erhalten durch Umsetzung ziemlich konzentrierter Lösungen von Zinnchlorür und Kaliumjodid. Wendet man äquivalente Mengen beider Salze an, so erhält man stets neben dem Zinnjodür ein in gelben, seideglänzenden Nadeln kristallisierendes Doppelsalz, welches schwer von dem Jodür zu trennen ist. Man wendet deshalb nach Köhnlein[1]) zunächst nur die Hälfte der äquivalenten Menge Jodkalium an (auf 1,34 Teile Zinnchlorür nur 1 g Jodkalium statt 2 g), und erhält so die reinen, schön hochrot gefärbten Kristalle von Zinnjodür; aus der Mutterlauge kann dann durch abermaliges Hinzufügen der Hälfte der nach der Reaktionsgleichung sich berechnenden Menge Jodkalium wieder reines Stannojodid abgeschieden werden.

2. Das Zinn wird längere Zeit mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure in einem Rundkolben mit Rückflusskühler erhitzt, bis die Zinnjodürkristalle anfangen, sich auszuscheiden. Die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle werden im Vakuumexsikkator getrocknet[2]).

Eigenschaften: Rote kleine Kristalle, die bei dunkler Rotglut schmelzen; beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer dunkelroten Masse von kristallinischem Gefüge. Wenig löslich in Wasser. Es lösen sich

bei	20,8°	30,5°	41,0°	51,5°	60,1°	73,9°	84,9°	98,5°
% SnJ_2	1,03	1,21	1,50	1,79	2,09	2,56	3,05	3,43

In der Wärme löst sich Zinnjodür auch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Schmp. 320°, Sdp. 720°.

Stannijodid, SnJ_4.

Zinnjodid, Zinntetrajodid.

1. Metallisches Zinn wird durch eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff in Tetrajodid übergeführt. Nach Schneider[3]) trägt man 4 Teile Jod allmählich und unter Kühlung in eine Mischung von 1 Teil Zinnfeile und 6 Teilen Schwefelkohlenstoff, die sich in einem verschliessbaren Gefäss befindet. Die entstehende gelbe Lösung giesst man ab und lässt sie verdunsten.

2. Nach Reinders und de Lange[4]) gibt man zu einer abgewogenen Menge Jod nach und nach Zinn in geringem Ueberschusse in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr, wobei dasselbe anfangs etwas erhitzt

[1]) Ann. **225** (1884) 184.
[2]) Z. anorg. Chem. **79** (1913) 230.
[3]) Pogg. **127**, 624; Z. B. 1866, 229.
[4]) Z. anorg. Chem. **79** (1913) 230.

wird, um die Reaktion einzuleiten. Das Rohr wird dann zugeschmolzen, während einiger Zeit auf etwa 250° erhitzt, dann vertikal gestellt und langsam gekühlt. Die erhaltene orangerote Kristallmasse wird von dem Zinn und der unteren Schicht Kristallen getrennt und gepulvert.

Eigenschaften: Rote, kristallinische Masse, die von Wasser hydrolysiert wird, aber in Schwefelkohlenstoff sehr reichlich löslich ist. Auch löslich in Alkohol. Aether und Benzol. Schmp. 143,5°, Sdp. 340°.

Stannosulfid, SnS.

Zinnsulfür.

1. Wasserfreies Zinnsulfür erhält man nach Ditte in reinem Zustande durch wiederholtes Zusammenschmelzen von Zinnfeile mit Schwefel und Sublimation des entstandenen Produktes im Wasserstoffstrom in einer Porzellanröhre, die zu lebhafter Rotglut erhitzt wird[1]).

2. Hydratisches Sulfür entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine möglichst neutrale, nicht zu konzentrierte Lösung von Zinnchlorür. Aus einigermassen konzentrierten Lösungen scheiden sich zuerst rotbraune, flimmernde Blättchen von Stannochlorosulfid aus; bei längerem Behandeln mit Schwefelwasserstoff, besonders, wenn man die Flüssigkeit verdünnt hat, verwandelt sich aber auch diese erste Abscheidung vollständig in Zinnsulfür. Man lässt den Niederschlag absetzen, dekantiert ihn mehrmals mit destilliertem Wasser, lässt ihn auf einem Koliertuch ablaufen, wäscht nochmals mit Wasser, bringt ihn mittels eines Spatels auf eine Nutsche mit gehärtetem Filter und saugt ab. Zuletzt wird er im Wasserdampftrockenschrank getrocknet, zerrieben und wiederum getrocknet.

Eigenschaften: Das sublimierte Zinnsulfür bildet dünne, glänzende, rautenförmige Kristalle von schönem, bläulichem, dem Bleiglanz ähnlichem Metallglanz. Es ist weich und zerreiblich und schmilzt bei Rotglut.

Das gefällte, hydratische Zinnsulfür stellt ein amorphes Pulver dar, das je nach dem Wassergehalt dunkelbraun bis schwarz ist.

Stannisulfid, SnS_2.

Zinnsulfid.

I. Kristallinisch. („Mussivgold“.)

Zur Darstellung von Mussivgold sind zahlreiche Mischungen vorgeschlagen worden. Nach Lagutt[2]) erhält man rötliches Mussivgold in folgender Weise: Man vermischt gut 50 g Zinnamalgam (1 : 1), 25 g

[1]) Compt. rend. **96** (1883) 403.
[2]) Z. angew. Chem. **1897**, 557.

Zinnsalz (nicht entwässert), 35 g Schwefelblumen und 35 g Chlorammonium. Die Mischung wird in einer mit dreifacher Lage Asbestpapier umwickelten Retorte über einem grossen Gebläsebrenner erhitzt unter Drehen der Retorte, damit alle Teile gleich durchwärmt werden. Die Temperatur lässt man im Lauf von 3—$3^1/_2$ Stunden langsam steigen. Es entweicht zuerst Salmiak, dann Quecksilbersulfid, während das Zinnsulfid in der Hauptmenge hinterbleibt. Wegen der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Mussivgoldes dürfen zu grosse Mengen nicht in einer Portion verarbeitet werden.

Hellgelbes Mussivgold erhält man in der gleichen Weise, wenn man 50 g Zinnsalz (nicht entwässert) und 25 g Schwefelblumen gut vermischt und analog behandelt.

Goldähnlichstes Mussivgold erhält man, wenn man 12 Teile reines, bleifreies Zinn schmilzt und mit 6 Teilen Quecksilber zu einem Amalgam vermengt. Dieses mischt man mit 7 Teilen Schwefelblumen und 6 Teilen Salmiak, worauf man die Masse entweder in einer gläsernen Retorte oder in einem irdenen Tiegel einer mehrstündigen gelinden Hitze unterwirft, die anfänglich nicht die Rotglut erreicht, später, wenn keine Dämpfe sich mehr entwickeln, bis zur Dunkelrotglühhitze gesteigert wird. Zuerst entweicht beim Erhitzen der Salmiak, dann sublimiert Zinnober oder etwas Zinnchlorid und das Mussivgold bleibt am Boden; die oberste Schichte des so erhaltenen Präparates besteht aus goldglänzenden, zarten, durchscheinenden Blättchen.

Eigenschaften: Das kristallisierte Zinnsulfid bildet glänzende, durchsichtige gelbe Schuppen oder sechseckige Blätter, die sich weich und fettig anfühlen wie Graphit. Beim Erhitzen wird es dunkelrot oder fast schwarz; nach dem Erkalten erscheint aber die gelbe Farbe wieder. Bei sehr starkem Erhitzen tritt Zerfall ein in Stannosulfid und Schwefel.

II. Amorph.

Amorphes Zinnsulfid entsteht als gelber Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwach saure Lösung von Zinnchlorid oder Zinnammoniumchlorid. Man wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether, und trocknet rasch im Vakuum. Beim langsamen Trocknen an der Luft gibt das Sulfid Schwefelwasserstoff ab und wird dunkel.

Eigenschaften: Gelbe amorphe Masse, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak (zu einer roten Flüssigkeit). ferner in Sodalösung und besonders leicht in Natronlauge.

Stannosulfat, $SnSO_4$.

Zinnoxydulsulfat.

Zur Darstellung von Stannosulfat sättigt man nach Bouquet[1]) verdünnte Schwefelsäure in der Hitze mit frisch gefälltem Stannohydroxyd. Beim Erkalten scheidet sich Stannosulfat aus der Lösung in kristallisierter Form aus.

Eigenschaften: Kleine farblose Nadeln oder perlglänzende Kristallblätter. 1 Teil des Sulfates löst sich in 5,3 Teilen Wasser von 19°. Die wässerige Lösung scheidet beim Stehen basisches Sulfat aus.

Stannisulfat, $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Zinnoxydsulfat.

Stannisulfat erhält man nach Ditte[2]), wenn man aus Stannichlorid gefälltes Stannihydroxyd (α-Zinnsäure) in verdünnter, kochender Schwefelsäure löst und die farblose Lösung eindampft. Man erhält dann zuerst kleine farblose, schirmförmig gruppierte Nadeln, nach deren Entfernung schöne rhomboidale Tafeln und kleine Rhomboeder, zuletzt komplizierte Kristalle, die sich vom hexagonalen Prisma ableiten. Die Kristalle haben alle die gleiche Zusammensetzung.

Eigenschaften: Farblose Kristalle von verschiedenem Aussehen (s. oben). Sie sind leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure; durch Zusatz von viel Wasser wird die Lösung unter Abscheidung eines gallertartigen Niederschlages zersetzt.

Blei, Pb.

I. Darstellung von reinem Blei.

Völlig reines Blei kann man aus käuflichem Bleizucker ($Pb[C_2H_3O_2]_2 \cdot 3H_2O$) nach Stas[3]) in folgender Weise darstellen: Man digeriert die Lösung von Bleizucker bei 40—50° in einem Bleikessel mit sehr dünnen Bleiblättern, um alles etwa vorhandene Silber und Kupfer zu entfernen, und giesst die filtrierte Lösung in verdünnte Schwefelsäure. Das entstandene Sulfat wird vollständig ausgewaschen und dann durch Digerieren mit einem Gemisch von Ammoniumkarbonat und Ammoniak in Karbonat übergeführt (Prüfung auf Vollständigkeit

[1]) J. Pharm. [3] **11** (1847) 459.

[2]) Compt. rend. **104** (1887) 172.

[3]) Bull. Acad. Belg. **10** (1843) 295.

der Umwandlung: der weisse Niederschlag muss nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure glatt löslich sein). Das Karbonat wird sorgfältig ausgewaschen; ein Teil desselben wird durch vorsichtiges Erhitzen im Platintiegel in Oxyd verwandelt.

Die Hauptmenge des Karbonates wird mit einer zur völligen Lösung nicht ganz ausreichenden Menge Salpetersäure zum Sieden erhitzt, und zur Fällung des Eisens mit dem nebenbei dargestellten Bleioxyd (s. oben) versetzt. Dann wird die siedende Flüssigkeit filtriert und das Filtrat mit Ammoniumkarbonat versetzt. Das entstandene Bleikarbonat wird durch Schmelzen mit Zyankalium in einem unglasierten Porzellantiegel reduziert. Nach nochmaligem Umschmelzen mit Zyankalium, wobei das Blei eine konvexe Oberfläche zeigen muss, wird es in polierte Gußstahlformen gegossen.

Man kann auch so verfahren, dass man das Karbonat in Chlorid überführt, letzteres mit $^2/_3$ seines Gewichtes Natriumkarbonat mischt, und die Mischung in geschmolzenes Zyankalium einträgt.

II. Darstellung besonderer Formen des Bleis.

1. Schwammiges Blei.

Schwammförmiges Blei wird erhalten[1]), wenn man auf eine Platte von Zink eine Paste aus Bleisulfat und Wasser zollhoch aufträgt, eine zweite Zinkplatte auflegt, und das Ganze in eine Lösung von Chlornatrium stellt. Nach 9—10 Tagen ist das Bleisalz in eine zusammenhängende Tafel von Bleischwamm verwandelt, die durch Druck biegsam wird und zu Abdrücken benutzt werden kann.

2. Kolloides Blei.

a) Durch elektrische Zerstäubung. Die Darstellung eines Methylalkoholsols von Blei kann nach einer Vorschrift von Svedberg[2]) ausgeführt werden durch Zerstäuben von Bleifolie, die in Methylalkohol suspendiert ist, unter Anwendung von Elektroden aus schwer zerstäubbarem Material (Eisen, Aluminium). Die Darstellung wird im übrigen ganz so ausgeführt wie die des kolloiden Antimons (s. S. 226). Die entstehenden Kolloidlösungen sind im durchfallenden Licht tiefbraun, im reflektierten blauschwarz.

b) Durch Zerstäubung mittels ultravioletten Lichtes. Ein Bleisol entsteht nach Svedberg[3]), wenn man Blei (mit

[1]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp., 1898.
[2]) Ber. 38 (1905) 3616.
[3]) Ber. 42 (1909) 4376.

blanker, oxydfreier Oberfläche) in eine flache Schale legt, mit Aethylalkohol bedeckt und in einer Entfernung von einigen Zentimetern von oben her der Strahlung einer Heräusschen Quarzglas-Quecksilberbogenlampe aussetzt. In etwa 5 Minuten hat sich eine schöne kolloide Lösung gebildet.

Eigenschaften des gewöhnlichen reinen Bleies: Stark glänzendes, bläulich grauweisses Metall vom spez. Gew. 11,352 bis 11,366 bei 23°, und dem Schmelzpunkt 334°. Zwischen 1450° und 1600° verdampft es, besonders bei Luftzutritt. Die dabei entwikkelten Dämpfe sind äusserst giftig!

Durch Schmelzen, teilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des flüssigen Bleis erhält man Kristalle (Oktaeder) des Metalles; auch durch Fällen der Lösung mit einer Zinkstange erhält man es kristallisiert (Bleibaum).

An feuchter Luft verliert das blanke Blei bald seinen Glanz und überzieht sich mit einer dünnen Oxydschicht, die das darunterliegende Metall schützt. Beim Schmelzen tritt leicht Oxydation ein; es bildet sich zuerst eine graue Haut, die bald in gelbes Oxyd übergeht.

Als Handelssorten unterscheidet man im wesentlichen zwischen Weichblei (sehr reines Blei mit 99,96—99,99% Blei) und Hartblei (mit 2—6% Antimon).

Bleiamalgam.

Bleiamalgame stellt man dar, indem man Blei schmilzt und mit der entsprechenden Menge Quecksilber, das man vor dem Zusammenmischen anwärmt, vorsichtig vereinigt. Die Amalgambildung vollzieht sich unter Wärmeabsorption.

Eigenschaften: Bleiamalgam ist bei gewöhnlicher Temperatur je nach seiner Zusammensetzung fest oder flüssig. Puschin[1]) bestimmte folgende Schmelzpunkte verschiedener Bleiamalgame:

Atomproz. Hg	Schmelzpunkt	Atomproz. Hg	Schmelzpunkt
2,6	318,5°	54,7	149,5°
6,3	305,25°	63,5	129,5°
11,0	288,0°	68,4	120,25°
16,6	267,5°	75,0	110,5°
27,0	232°	83,0	101°
35,8	204°	86,4	96,75°
40,6	189,5°	89,7	90,75°
50,0	162,5°	98,2	unter 23°

[1]) Z. anorg. Chem. **36** (1903) 207.

Das feste Amalgam ist weiss, körnig und von kristallinischer Struktur. An der Luft läuft es etwas bläulichgelb an. Nach Puschin enthält es keine chemische Verbindung, während Fay und North[1]) eine solche von der Zusammensetzung Pb_2Hg annehmen.

Bleioxyd, PbO.

Lithargyrum, Bleiglätte, Massicot, Plumbum oxydatum.

I. Auf nassem Wege.

a) Gelbe Modifikation.

Sehr schön kristallisiertes gelbes Bleioxyd erhält man nach Geuther[2]), wenn man in eine Lösung von 7 Teilen Kaliumhydroxyd in 14 Teilen Wasser, welche im Silbertiegel bis nahe zu ihrem Siedepunkt erhitzt ist, 1 Teil gepulvertes Bleihydroxyd einträgt.

b) Rote Modifikation.

In schönen granatroten Kristallen entsteht Bleioxyd, wenn man 1 Teil Bleihydroxyd in 5 Teilen schmelzendem Kaliumhydroxyd löst und die Schmelze sehr langsam erkalten lässt. Man kann auch so verfahren, dass man zu einer bei 110° siedenden Natronlauge (1 Teil Aetznatron und 2 Teile Wasser) überschüssiges Bleihydroxyd gibt und die Flüssigkeit so lange im Sieden erhält, bis das zuerst entstandene gelbe Oxyd sich in rotes verwandelt hat.

II. Auf trockenem Wege.

a) Gelbe Modifikation.

Man erhitzt Bleihydroxyd oder Bleiweiss, bis das entstandene Bleioxyd geschmolzen ist, und lässt dann rasch erkalten, wodurch das Bleioxyd in gelben Schuppen erstarrt (Bleiglätte).

b) Rote Modifikation.

Ein gelbrotes Bleioxyd erhält man, wenn man Bleihydroxyd bei 150° entwässert (Massicot).

Eigenschaften: Bleioxyd ist je nach seiner Darstellungsweise grünlichgelb, schwefelgelb, bräunlichgelb, rosa oder granatrot. Es ist in Wasser nur wenig löslich; doch reagiert der wässerige Auszug schwach alkalisch. An der Luft zieht es langsam Kohlensäure an, weshalb es in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist.

Das spezifische Gewicht des gelben Oxydes ist 9,28—9,36, dasjenige des roten 8,74—9,125.

[1]) Am. Chem. J. **1901**, 216.
[2]) Ann. **219** (1883) 56.

Die Handelssorten enthalten oft grössere Mengen Bleikarbonat, ferner Mennige (Rotfärbung), Tonerde und Kupfer. Für technische Zwecke kommt Bleiglätte in den Handel, welche metallisches Blei, Mennige, Kupfer, Blei- und Kalziumkarbonat, manchmal auch basisches Bleinitrat enthält.

Prüfung[1]).

In Essigsäure unlösliche Verunreinigungen. 2 g Bleioxyd werden mit 5 ccm Wasser übergossen und mit 10 ccm verdünnter Essigsäure versetzt, wobei keine Gasentwicklung stattfinden soll. Man kocht die Flüssigkeit einige Minuten und filtriert nach dem Erkalten. Der ungelöste Rückstand darf nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° nicht mehr als 0,005 g betragen.

Karbonat. 5 g Bleioxyd dürfen beim Erhitzen bis zum Schmelzen nicht mehr als 0,005 g an Gewicht verlieren.

Chlorid. Die Lösung von 1 g Bleioxyd in 5 ccm Salpetersäure (1,150—1,152) und 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Nitrat und Nitrit. Die Lösung von 1 g Bleioxyd in 5 ccm verdünnter Essigsäure (1,040—1,042) und 5 ccm Wasser wird mit 0,2 ccm Indigolösung (1 : 1000) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84) versetzt; die blaue Farbe darf beim Umschütteln nicht verschwinden.

Salze der Alkalien und alkalischen Erden. In die Lösung von 1 g Bleioxyd in 10 ccm verdünnter Essigsäure (1,040—1,042) und 50 ccm Wasser wird bis zur vollständigen Ausfällung des Bleis Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Flüssigkeit filtriert. Das Filtrat darf nach dem Verdampfen und Glühen nicht mehr als 0,003 g Rückstand hinterlassen.

Kupfer, Eisen und Aluminium. Wird die Lösung von 2 g Bleioxyd in 10 ccm Salpetersäure (1,150—1,152) und 5 ccm Wasser mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84) versetzt und filtriert, und wird das Filtrat mit Ammoniaklösung im Ueberschuss versetzt, so darf weder Blaufärbung noch Abscheidung eines Niederschlages eintreten.

Bleihydroxyd, $PbO \cdot nH_2O$.

Bleioxydhydrate wechselnder Zusammensetzung ($2\,PbO \cdot H_2O$; $3\,PbO \cdot H_2O$) entstehen, wenn man die Lösung von Bleinitrat oder -azetat mit überschüssigem Ammoniak fällt.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Eigenschaften: Weisses, aus mikroskopischen Kriställchen bestehendes Pulver, welches alkalisch reagiert und aus der Luft Kohlensäure anzieht. Bei 100° ist es beständig, bei 130° beginnt die Anhydridbildung, bei 145° ist sie vollständig.

Mennige, Pb_3O_4.

Bleiorthoplumbat, Minium, Pariser Rot, Plumbum oxydatum rubrum.

Mennige wird fabrikmässig dargestellt. Ueber die technische Herstellung siehe: Prof. Dr. Milbauer, Chem. Zeitung **38** (1914) 477, 566 und **39** (1915) 858.

1. Zur Darstellung im kleinen geht man vom Braunerschen[1]) Superoxyd aus, welches nach Milbauer[2]) auf folgende Weise gewonnen wird: Es wird zunächst eine 10proz. Bleinitratlösung und Kalilauge bereitet und das käufliche Perhydrol zu 3proz. Wasserstoffsuperoxyd verdünnt. 100 ccm Bleinitratlösung werden sodann auf $^1/_2$ Liter verdünnt, mit 100 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und langsam unter Turbinieren und wenn nötig unter Abkühlung mit 100 ccm ebenfalls verdünnter Lauge vermischt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird dann dekantiert und mit kaltem Wasser gewaschen. Mit Rücksicht auf seine schleimige Beschaffenheit empfiehlt es sich, den Niederschlag in der Reibschale zu zerreiben, zu dekantieren und nochmals zu zerreiben. Wird diese Paste mit einer heiss gesättigten Kalilauge behandelt, so geht dieselbe in Mennige über[3]). Zu diesem Zwecke versetzt man 2 g Paste mit 30 g Aetzkali und 10 ccm Wasser. Man erhält auf diese Weise ein prachtvoll rotgefärbtes Präparat mit 2,32% Superoxydsauerstoffgehalt, während sich für orthobleisaures Blei 2,33% berechnet.

2. Zur Darstellung im Laboratorium eignet sich nach Milbauer[4]) am besten noch folgende Methode: Auf eine, womöglich sehr flache, mit einem Fletcher-Rundbrenner bis zur beginnenden Rotglut erhitzte Platinschale breitet man reines Bleikarbonat aus, wobei man mittels eines Platinspatels umrührt. Nach erfolgter Zersetzung beginnt langsam die Oxydation, deren Verlauf durch öftere Probenahme und jodometrische Bestimmung verfolgt werden kann. Wenn die Menge der Mennige nicht mehr zunimmt (dies dauert manchmal einige Stunden), so kocht man die erhaltene Masse mehrmals mit 10proz. Bleiazetatlösung aus, dekantiert in der Wärme, filtriert und wäscht mit heissem

---

[1]) Ber. Kgl. böhm. Ges. **1887**, 295.
[2]) Chem. Ztg. **38** (1914) 566.
[3]) Chem. Ztg. **38** (1914) 567.
[4]) Chem. Ztg. **38** (1914) 477.

Wasser nach. Bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien stellt das erhaltene Präparat reines Bleiorthoplumbat dar.

Eigenschaften: Scharlachrotes, kristallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen zuerst noch schöner rot färbt, dann aber oberhalb 550° unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Eisessig. Wird durch Salpetersäure zersetzt und entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor. Das spez. Gew. beträgt 8,62.

Prüfung[1]).

Verunreinigungen, wie Sand, Bleisulfat, Eisenoxyd usw. Die Mennige (4 g), in kleinen Mengen in ein erwärmtes Gemisch aus Salpetersäure und Wasser (je 10 g) zu gleichen Teilen eingetragen, soll auf Zusatz von etwas Oxalsäure oder Zucker unter Aufbrausen sich vollständig oder nahezu vollständig lösen. Für 1 g Mennige sind 0,2—0,3 g Oxalsäure oder Zucker genügend.

Die Prüfung der Mennige auf Kupfer, Eisen, Kalk ist mit obiger Lösung, entsprechend der Prüfung des Bleioxydes, auszuführen.

Bleidioxyd, PbO_2.

Bleisuperoxyd, Plumbum superoxydatum.

I. Auf nassem Wege.

1. Sehr reines Bleidioxyd erhält man nach Böttger[2]), wenn man in einer grossen Porzellanschale sehr fein zerriebenes Bleiazetat mit filtrierter Chlorkalklösung übergiesst und die Flüssigkeit so lange zum Sieden erhitzt, als die Dämpfe noch nach Essigsäure riechen. Man filtriert dann eine Probe der Flüssigkeit ab, prüft sie mittels Schwefelwasserstoff, ob sie noch Blei enthält, und fügt so lange Chlorkalklösung zu, als sich noch Blei nachweisen lässt. Dann wird filtriert und das Bleidioxyd gut ausgewaschen.

2. A. Fehrmann[3]), empfiehlt als Ausgangsmaterial konzentrierte warme Chlorbleilösung (50—60°). Zur Erhöhung der Löslichkeit des Bleichlorides setzt man zu 5 Teilen Bleichlorid 1 Teil Kochsalz hinzu.

3. Man kann nach Bender[4]) auch folgendermassen verfahren: Man trägt eine Lösung von 120 g Bleiazetat (in $^1/_2$ Liter Wasser) ein in $^1/_2$ Liter 20proz. Natronlauge und behandelt die alkalische, milchig getrübte Lösung unter Umschütteln mit Chlor, bis kein Niederschlag mehr

[1]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 740.
[2]) J. prakt. Chem. **73** (1858) 493.
[3]) Ber. **15** (1882) 1882.
[4]) Anl. z. Darst. anorg. chem. Präp., 1893.

sich bildet. Man dekantiert, kocht mit 100 ccm verdünnter Salpetersäure auf, saugt auf dem Filter ab, wäscht mit heissem Wasser nach und trocknet auf dem Wasserbade.

II. Auf trockenem Wege.

Nach Kassner[1]) werden 53 g Bleioxyd mit 50 g Kalziumkarbonat innig gemischt und lose in einen möglichst weiten und nicht zu tiefen Tiegel aus feuerfestem Ton eingefüllt, der im Gasofen $^1/_2$ Stunde zum Glühen erhitzt wird, wobei man durch Mässigung der Gaszufuhr. völlige Oeffnung der Luftregulierung und eine kräftige Lockflamme im Schornstein dafür sorgt, dass viel Luft im Glühraum ist. Nach dem Erkalten wird die nur lose zusammengebackene Masse in der Reibschale gepulvert und nochmals $^1/_2$ Stunde zur hellen Rotglut erhitzt. Eine zerriebene Probe wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen und, wenn noch Kohlensäureentwicklung stattfindet, die gepulverte Masse nochmals kurze Zeit bis zur Weissglut erhitzt.

Man nimmt nach Erdmann die Operation zweckmässig in einem Rösslerschen Ofen vor und benutzt dabei eine Schale aus feuerfestem Ton, die man nach Abnahme des kleinen Domes des Ofens auf ein starkes Eisendrahtdreieck stellt, welches man auf den inneren Mantel von feuerfestem Ton gelegt hat. Sobald die Masse zu glühen beginnt, rührt man ständig mit einem eisernen Spatel um, wobei die anfangs sinternde Masse schnell wieder pulverig und trocken wird. Während des Prozesses wird die kleine Oeffnung in dem Deckel des Gasofens nicht geschlossen; durch einen davorgehaltenen brennenden Span überzeugt man sich, dass ständig frische Luft auf die zu oxydierende Mischung strömt.

Der fein zerriebene fleischrote, bleisaure Kalk wird allmählich in 200 ccm verdünnte Salpetersäure eingetragen; nach dem Absetzen dekantiert man und verreibt von neuem mit 100 ccm verdünnter Salpetersäure. Dann wird die Substanz mit weiteren 100 ccm verdünnter Salpetersäure aufgekocht, auf dem Filter abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Für manche Verwendungsarten empfiehlt es sich, das Präparat nicht zu trocknen, sondern als Paste aufzubewahren.

Eigenschaften: Bleidioxyd bildet ein dunkelbraunes Pulver vom spez. Gew. 8,93. Beim Glühen geht es in Oxyd über. Es ist unlöslich in verdünnten Säuren, wenn diese nicht (wie salpetrige Säure, Salzsäure usw.) reduzierend wirken.

Als Handelssorte kommt neben dem reinen Dioxyd ein in der Zündwarenfabrikation benutztes Präparat vor, das oft erhebliche Mengen Bleinitrat enthält.

---

[1]) Chem. Ind. **13,** 104, 120.

Prüfung[1]).

Chlorid. Eine Mischung von 60 ccm Wasser und 5 ccm Salpetersäure (1,150—1,152) wird mit 5 g Bleisuperoxyd zum Sieden erhitzt und filtriert. Werden 30 ccm des Filtrates mit Silbernitratlösung versetzt, so darf die Flüssigkeit höchstens opalisierend getrübt werden.

Sulfat. 5 g Bleisuperoxyd werden mit 30 ccm einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Natriumbikarbonat 3—4 Stunden lang unter häufigem Umschütteln behandelt. Es wird filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, die Lösung 10 Minuten gekocht und mit 2 ccm Bariumchloridlösung versetzt. Nach 12stündigem Stehen darf keine Abscheidung von Bariumsulfat erfolgt sein.

Wasserlösliche Verunreinigungen (Bleinitrat usw.). 2 g Bleisuperoxyd werden mit 60 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und filtriert; 40 ccm des Filtrates dürfen nach dem Eindampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Kalk und Alkalien. 2 g Bleisuperoxyd werden mit 25 ccm Salzsäure (1,124) versetzt; die Flüssigkeit wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, zur Entfernung des Chlors 10 Minuten lang gekocht und mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Abdampfrückstand geglüht. Der Glührückstand betrage nicht mehr als 0,01 g.

Mangan. 5 g Bleisuperoxyd werden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt. Die erkaltete Masse wird in 20 ccm Wasser eingetragen und mit 0,5 g Bleisuperoxyd versetzt. Erwärmt man nun neuerdings, so darf die Flüssigkeit keine rote Farbe annehmen.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$.

Bleisalpeter, Plumbum nitricum.

Zur Darstellung von Bleinitrat löst man metallisches reines Blei in heisser konzentrierter Salpetersäure. Beim Erkalten scheidet sich das Salz als Kristallmehl fast vollständig aus. Man saugt es auf Glaswolle ab, wäscht mit etwas eiskaltem Wasser und trocknet bei 125—130°.

Man kann Bleinitrat auch darstellen durch Lösen von Bleioxyd oder -karbonat in verdünnter reiner Salpetersäure und Eindampfen zur Trockene.

Eigenschaften: Reguläre farblose oder weisse Kristalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser; 100 Teile Wasser lösen

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	70°	100°	
	38,7	48,3	56,4	65,5	75,2	85,1	105,8	138,9	Teile $Pb(NO_3)_2$.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Ein Gewichtsteil des Salzes bedarf zur Lösung

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	70°	100°	
	2,58	2,07	1,77	1,53	1,33	1,17	0,95	0,72	Gewichtsteile Wasser.

Volumgewichte von verschieden konzentrierten Lösungen:

%-Gehalt $Pb(NO_3)_2$:	5	10	15	20	25	30	35%
Volumgewicht:	1,045	1,093	1,144	1,203	12,66	1,334	1,414

Bei starkem Erhitzen zerfällt Bleinitrat unter Bildung von Bleioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff.

Bleichlorid, $PbCl_2$.

I. Gewöhnliches.

Bleichlorid wird aus Lösungen von Bleisalzen durch Salzsäure oder lösliche Chloride als weisses Pulver gefällt. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser erhält man das Salz in schönen Kriställchen.

Eigenschaften: Kleine seideglänzende, rhombische Nadeln oder Blättchen vom spez. Gew. 5,802. Die Verbindung schmilzt in der Glühhitze; beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer weissen, hornähnlichen Masse. In Wasser ist das Salz ziemlich wenig löslich. 100 Teile der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen enthalten:

(Sättigungstemperatur)	0°	20°	40°	55°	86°	
	0,80	1,18	1,70	2,10	3,10	Teile $PbCl_2$.

In salzsäurehaltigem Wasser ist die Löslichkeit grösser. Die gesättigte Lösung von Bleichlorid in konzentrierter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Wasser einen Teil des Salzes wieder aus.

II. Kolloides.

Durch Mischen der Lösungen von 379 g Bleizucker und 117 g Chlornatrium in je 1 Liter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erhält man nach van der Velde[1]) einen schleimigen, fadenziehenden Niederschlag, der aus gelatinösem, kolloidem Bleichlorid neben etwas kristallinischem Bleichlorid besteht. Die Substanz ist einige Tage beständig, geht aber allmählich in die kristallinische Form über.

Bleitetrachlorid, $PbCl_4$.

Bleihyperchlorid.

Bleitetrachlorid wird erhalten nach Friedrich[2]), wenn man Bleitetrachloridchlorammonium (s. S. 413) in konzentrierte reine, mit Eis gekühlte Schwefelsäure in kleinen Portionen einträgt. Sobald das Doppelsalz mit der Säure in Berührung kommt, entwickelt sich Chlor-

[1]) Chem. Ztg. **17** (1893) 1908.

[2]) Monatsh. **14** (1893) 512; Ber. **26** (1893) 1435.

wasserstoff und es scheidet sich Ammoniumsulfat aus. Bald bemerkt man kleine gelbe Tröpfchen, die sich zuerst an der Oberfläche sammeln, an Volumen zunehmen, dann zu Boden fallen und sich zu einer gelben, ölartigen Flüssigkeit vereinigen. Dabei tritt ein eigentümlicher, an unterchlorige Säure erinnernder Geruch auf. Das Oel wird von der milchigen Suspension des Ammoniumsulfates in der Schwefelsäure getrennt und wiederholt mit Schwefelsäure geschüttelt, bis diese nach dem Absetzen vollständig klar bleibt, und bis keine feste Substanz mehr wahrzunehmen ist. Auf das gebildete Bleitetrachlorid wirkt die konzentrierte Schwefelsäure nicht ein.

Eigenschaften: Das nach obiger Methode erhältliche Bleitetrachlorid bildet eine vollkommen klare, gelbe, das Licht stark brechende, schwere, doch bewegliche Flüssigkeit, nicht unähnlich dem Antimonpentachlorid. An feuchter Luft raucht sie. Sie zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bleidichlorid und Freiwerden von Chlor, lässt sich aber unter konzentrierter Schwefelsäure meist längere Zeit aufbewahren. Beim Erwärmen auf ungefähr 105° tritt explosionsartige Zersetzung ein. Mit wenig Wasser bildet die Substanz ein sehr leicht zersetzliches Hydrat; mit viel Wasser tritt hydrolytischer Zerfall ein, indem sich hydratisches Bleidioxyd und Chlorwasserstoff bilden.

Bleijodid, PbJ_2.

Plumbum jodatum.

Zur Darstellung von Bleijodid versetzt man eine 10proz. Lösung von Jodkalium mit ganz wenig Essigsäure und fügt dazu die berechnete Menge einer Lösung von Bleizucker. Durch Umkristallisieren des entstandenen gelben Niederschlages aus siedendem Eisessig wird die Verbindung in besonders schön kristallisiertem Zustande erhalten.

Eigenschaften: Bleijodid bildet in kristallisiertem Zustande goldgelbe, glänzende Blättchen. Es färbt sich beim Erhitzen rotgelb, ziegelrot, zuletzt braunschwarz, und schmilzt bei etwa 375° zu einer durchscheinenden rotbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. In Wasser ist das Salz wenig löslich; 100 Teile Wasser lösen bei 20° 0,17, bei 100° 0,39 Teile Bleijodid. Ziemlich löslich ist es in konzentrierter Lösung von Jodkalium oder Jodnatrium; beim Versetzen mit Wasser scheiden diese Lösungen das Jodblei wieder ab.

Bleisulfid, PbS.

I. Amorph.

Amorphes Bleisulfid erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Bleiazetat oder Bleinitrat, Auswaschen und Trocknen (bei 100°). Um es vollständig rein zu erhalten, soll man

nach Rodwell[1]) das gefällte Bleisulfid mit Wasser auswaschen, dann in Wasser suspendieren und neuerdings mit Schwefelwasserstoff behandeln, nochmals auswaschen, unter 100° trocknen, dann in einem Schwefelwasserstoffstrom und schliesslich in einem Wasserstoffstrom mässig erhitzen.

II. Kristallisiert.

Zur Darstellung von kristallisiertem Bleichlorid erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Teil trockenem gefällten Bleisulfid, 6 Teilen trockenem Kaliumkarbonat und 6 Teilen Schwefel bei heller Rotglut zum Schmelzen und zieht nach dem Erkalten die Masse mit Wasser aus.

Eigenschaften: Das durch Fällung erhaltene amorphe Bleisulfid ist braunstichig schwarz; das künstlich dargestellte kristallisierte Bleisulfid ist bleigrau und besteht aus Würfeln oder Oktaedern. In starker Rotglut schmilzt Bleisulfid und verdampft dabei zum Teil.

Bleithiosulfat, PbS_2O_3.

Zur Darstellung von Bleithiosulfat vermischt man die heissen verdünnten Lösungen von 2 Teilen Natriumthiosulfat und 3 Teilen Bleizucker. Das Salz scheidet sich als weisses Pulver ab.

Eigenschaften: Weisses Pulver, das sich beim Erhitzen infolge der Bildung von Bleisulfid schwärzt. In Wasser ist es sehr wenig löslich; dagegen löst es sich in konzentrierten Lösungen von Alkalithiosulfaten unter Doppelsalzbildung.

Bleisulfat, $PbSO_4$.

Metallweiss.

Bleisulfat wird erhalten durch Fällen löslicher Bleisalze mit verdünnter Schwefelsäure. Als kristallinisches Pulver erhält man das Salz durch Zusammenschmelzen von Bleichlorid mit Bleisulfat und Ausziehen der erkalteten Schmelze.

Eigenschaften: Weisses Pulver, das in der Glühhitze schmilzt; beim Erkalten erstarrt die Schmelze kristallinisch. Spez. Gew. 6,23. Sehr wenig löslich in Wasser; 1 Liter Wasser löst bei 18° 0,046 g des Salzes. Löslich in basisch weinsaurem Ammoniak.

Bleikarbonat.

I. Normales.

Normales Bleikarbonat wird erhalten, wenn man eine Lösung eines neutralen Bleisalzes (Bleinitrat, Bleizucker) in eine Lösung von überschüssigem Alkalikarbonat in der Kälte eingiesst.

[1]) J. Chem. Soc. 1 (1863) 42.

Eigenschaften: Weisses Pulver, das beim Kochen mit Wasser langsam Kohlensäure verliert und in basisches Salz übergeht. Sehr wenig löslich in Wasser.

II. Basisches (ungefähr entsprechend der Formel $2PbCO_3 \cdot Pb[OH]_2$).

Bleiweiss, Kremserweiss, Bleisubkarbonat, Cerussa.

Bleiweiss wird als Malerfarbe grosstechnisch dargestellt.

Die Darstellung im kleinen kann nach folgender Vorschrift von Löwe[1]) ausgeführt werden: Zu einer Lösung von 50 Teilen Bleiazetat (oder 43,5 Teilen Bleinitrat) in 250—300 Teilen Wasser fügt man allmählich 28 Teile festes Natriumbikarbonat oder eine Lösung von 8 Teilen wasserfreiem Natriumkarbonat in 8 Teilen Wasser und 9—10 Teile festes Natriumbikarbonat. Der erhaltene Niederschlag von Bleikarbonat wird gewaschen. Andererseits wird durch Lösen von 25 Teilen Bleiazetat in 125—150 Teilen Wasser und Zufügen von 15 Teilen fein zerriebener Bleiglätte eine Lösung von basischem Bleiazetat bereitet. Diese Lösung wird dem normalen Bleikarbonat zugesetzt; man rührt die Flüssigkeit gut um, lässt das Bleiweiss absetzen, filtriert, wäscht aus und presst gut ab. (Das Verfahren ist auch technisch verwendbar; in diesem Fall werden natürlich die Mutterlaugen aufgearbeitet.)

Eigenschaften: Weisses, dichtes, schweres, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. Bei schwachem Glühen geht es in Bleioxyd über.

Die Handelssorten enthalten häufig Kreide.

Prüfung.

Barium-, Kalzium-, Bleisulfat. Bleikarbonat soll sich beim Eintragen in verdünnte Essigsäure vollständig auflösen.

Zink-, Kalzium-, Barium-, Eisenverbindungen. Die mit Hilfe von Salpetersäure dargestellte Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit; sie darf nach dem Filtrieren mit Natriumkarbonatlösung übersättigt, keinen Niederschlag geben.

Bleiazetat.

Essigsaures Blei, Plumbum aceticum.

I. Normales, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$. (Bleizucker.)

Bleizucker ist ein Produkt der Grosstechnik.

Aus dem rohen Bleiazetat des Handels (Plumbum aceticum crudum) lässt sich durch Umkristallisieren das reine Salz erhalten. Um hierbei der Bildung von basischem Bleiazetat und Bleikarbonat durch

[1]) D. R.-P. 42307.

das Ammoniak und die Kohlensäure der Luft entgegenzuwirken und klare Kristalle zu gewinnen, versetzt man[1]) die Lösung des Bleisalzes mit einem geringen Ueberschuss Essigsäure. Man löst in einer Porzellanschale 50 Teile Bleizucker in 50 Teilen heissem destillierten Wasser. welches mit 1 Teil verdünnter Essigsäure versetzt ist, filtriert noch heiss und stellt die Lösung an einen nicht zu kühlen Ort. Die nach dem Abfiltrieren der gebildeten Kristalle erhaltene Mutterlauge wird auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt und nach Zusatz von etwas Essigsäure wieder zur Kristallisation aufgestellt.

Eigenschaften: Durchsichtige tafelförmige oder nadelförmige monokline Kristalle, die an der Luft verwittern und sich oberflächlich mit einer Schicht von basischem Karbonat bedecken. Die Kristalle geben ihr Kristallwasser schon bei 40°, im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollständig ab. Bei 75° schmilzt das Salz im Kristallwasser. In Wasser ist der Bleizucker sehr leicht löslich. Es löst sich bei 20° 1 Teil in 2 Teilen Wasser; bei 100° lösen sich 0,5 Teile in 1 Teil Wasser. Wegen des Gehaltes des Wassers an Kohlensäure sind die wässerigen Lösungen gewöhnlich etwas opalisierend.

Volumengewichte von Lösungen verschiedener Konzentration (bei 20°):

°/₀ Gehalt:	5	10	20	30	40	50
Spez. Gew.:	1,031	1,062	1,124	1,184	1,244	1,303

Bleizucker ist auch in Alkohol löslich (1 Teil in 28 Teilen von gewöhnlicher Temperatur).

Prüfung.

Bleikarbonat. Die Lösung in 10 Teilen ausgekochtem Wasser darf nur schwach opalisieren.

Kupferazetat. Die obige Lösung muss mit Ferrozyankalium einen rein weissen Niederschlag geben. Ein rötlichgrauer Ton des Niederschlages deutet auf Kupfer.

II. Basisches, $2Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot PbO \cdot H_2O$.

Plumbum subaceticum, Bleiessig.

Die offizinelle Lösung von basischem Bleiazetat (Bleiessig, Liquor plumbi subacetici) wird nach dem Kommentar zum Deutschen Arzneibuch[2]) folgendermassen hergestellt: Man mischt in einem Mörser 300 g zerriebenes kristallisiertes Bleiazetat mit 100 g gemahlener und gesiebter Bleiglätte, schüttet die Mischung in einen tarierten Kolben und gibt 50 g

[1]) Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II, 233.

[2]) 5. Ausgabe (1910) II, 70.

destilliertes Wasser dazu. Man erhitzt nun im Wasserbade, bis die Mischung weiss geworden ist, was mindestens $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nimmt. Nun giesst man 950 g heisses destillertes Wasser hinzu und erhitzt noch $^1/_4$ Stunde im Wasserbade. Hierauf verschliesst man den Kolben und lässt ihn erkalten, giesst dann den Inhalt in eine Flasche und stellt diese wohlverschlossen unter zeitweiligem Umschütteln 1 bis 2 Tage beiseite. Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird hierauf filtriert.

Da das basische Bleiazetat mit der Kohlensäure der Luft reagiert, muss man diese während des Erhitzens der Substanz aus dem Kolben möglichst fernhalten, was durch Aufsetzen eines Trichters oder durch lockeres Verschliessen mit einem Kork geschehen kann. Auch bedecke man den Trichter, durch welchen filtriert wird. mit einer Glasscheibe oder einem Deckel, und nehme die Filtration an einem Ort vor, wo nicht Flammen brennen, viele Menschen atmen usw.

Eigenschaften: Bleiessig ist eine klare, farblose, zusammenziehend süsslich schmeckende Flüssigkeit von alkalischer Reaktion und dem spez. Gew. 1,235—1,240. Sie mischt sich klar mit kohlensäurefreiem destillierten Wasser, auch mit Alkohol, trübt sich aber unter Abscheidung von Bleiweiss bei Zusatz von Brunnenwasser oder bei Zutritt von atmosphärischer Luft.

Prüfung.

Bleiessig ist auf das spezifische Gewicht und auf Abwesenheit von Kupferazetat zu prüfen. Letztere Prüfung geschieht so, dass man die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen verdünnter Essigsäure versetzt und Ferrozyankaliumlösung hinzufügt; es muss ein rein weisser (nicht grauer oder bräunlicher) Niederschlag entstehen.

Bleichromat.

Chromsaures Blei.

I. Normales, $PbCrO_4$.

Chromgelb.

Zur Darstellung von Chromgelb versetzt man eine wässerige Lösung von 35 Teilen kristallisiertem Bleiazetat $[Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O]$ mit einer wässerigen Lösung von 20 g Kaliumchromat oder 20 g Kaliumdichromat, wäscht den erhaltenen gelben Niederschlag und trocknet ihn bei 110°.

In kristallinischem Zustande erhält man normales Bleichromat nach Manrohs[1]) durch Zusammenschmelzen von Kaliumchromat mit Chlorblei. Man erhitzt einen Ofen stark und lässt ihn bis zur schwachen

[1]) Ann. 82 (1852) 359.

Rotglut erkalten. Hierauf bringt man einen hessischen Tiegel, welcher die genannten Salze (Chlorblei im Ueberschuss) enthält, hinein und verschliesst den Ofen so dicht als möglich. Nach dem Erkalten befindet sich im Tiegel eine Masse, welche unten durch Chromoxyd grün gefärbt, im oberen Teile aber schwach rot ist. Sie ist durchaus mit durchsichtigen roten Kristallen durchsetzt, welch letztere durch Auskochen der Masse mit Wasser und Abschlämmen des Chromoxydes isoliert werden.

Eigenschaften: Das gefällte Bleichromat bildet ein lebhaft zitronengelbes Pulver; das kristallisierte schöne, durchsichtige rote Kristalle. Beim Erhitzen wird das gelbe Chromat rot, doch geht die Farbe beim Erkalten wieder zurück. In der Glühhitze schmilzt die Verbindung; beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer dunkelbraunen Masse. Bei stärkerem Glühen gibt das Chromat Sauerstoff ab.

II. Basisches, $PbCrO_4 \cdot PbO$.

Chromrot.

Chromrot von sehr leuchtender Farbe erhält man nach Liebig und Wöhler[1]), indem man in schwach glühenden Salpeter pulverförmiges (gefälltes) normales Bleichromat in kleinen Anteilen einträgt. bis die Hauptmenge des Salpeters zersetzt ist. Das Gemenge wird unter Aufbrausen schwarz (Farbe des Chromrots in der Hitze). Man nimmt den Tiegel aus dem Feuer, giesst nach einigen Minuten das noch flüssige Kaliumnitrat und Kaliumchromat ab, und wäscht den Rückstand im Tiegel kurz mit Wasser, weil bei längerem Stehen der Flüssigkeit über dem Pulver dieses gelbrot wird. Man erhält so das Salz rein zinnoberrot. (Bei zu starkem Glühen des Salpeters wird das Produkt bräunlich.)

Auf nassem Wege wird Chromrot erhalten durch längeres Kochen von Chromgelb mit einer wässerigen Lösung von Kaliumchromat; letzteres Salz geht dabei in Kaliumdichromat über.

Eigenschaften: Nach Liebig und Wöhler dargestellt bildet Chromrot ein prächtig zinnoberrotes Pulver, das aus feinen glänzenden Kristallen besteht. Das auf nassem Wege dargestelltte Produkt ist scharlachrot. Unlöslich in Wasser. Gibt an Essigsäure Blei ab und geht in Chromgelb über.

Prüfung.

Organische Farbstoffe. Weder Chromgelb noch Chromrot darf einen wässerigen oder alkoholischen Auszug färben.

---

[1]) Pogg. **21**, 580.

Organische Substanzen überhaupt. Beim Glühen darf keine Kohlensäure entwickelt werden.

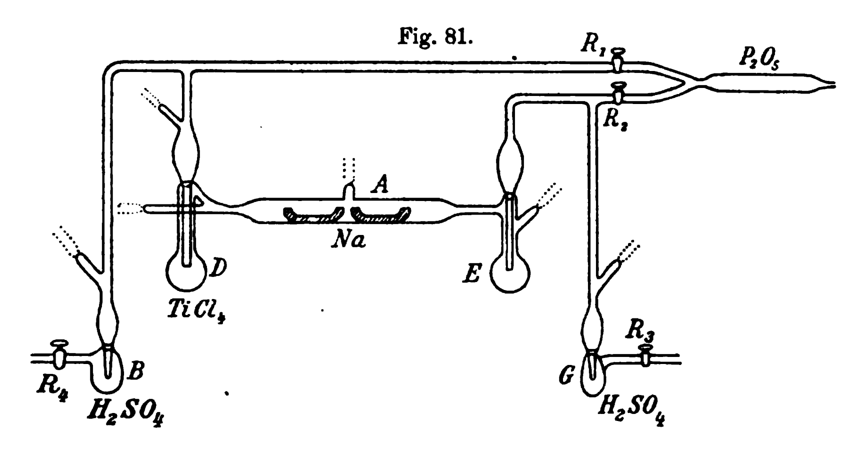
Wasserlösliche Stoffe. 5 g des Präparates werden mit warmem Wasser geschüttelt; man filtriert ab und dampft ein, wobei kein Rückstand bleiben darf.

Titan, Ti.

Darstellung von Titan.

Reines Titan gewinnt man nach M. Billy[1]) durch Reduktion von Titantetrachlorid mittels Natriumhydrid ohne Schwierigkeit unter

Fig. 81.



Anwendung des in Figur 81 angegebenen Apparates, dessen einzelne Teile leicht aus Thüringerglas hergestellt werden können.

Die in dem Glasrohr A befindlichen zwei Porzellanschiffchen, welche metallisches Natrium enthalten, werden mit einer 10—15 mm dicken Schicht von Natriumchlorid ausgekleidet; in D befindet sich reines Titantetrachlorid. Der Kolben E dient zur Aufnahme des unverändert destillierenden Tetrachlorides bzw. des bei der Reduktion entstehenden Titantri- und -dichlorides. Die Gefässe B und C sind mit Schwefelsäure gefüllt und bilden an den Enden des Apparates einen luftdichten Abschluss. Durch die ganze Apparatur kann mittels der Hähne R_1 R_3 bzw. R_2 R_4 ein Wasserstoffstrom in zwei Richtungen geleitet werden.

Der Apparat wird bei Beginn der Arbeit mittels eines Kohlensäurestromes getrocknet, worauf man B und C mit Schwefelsäure füllt; dann lässt man reines oxydfreies Natrium in kleinen Tropfen in die

[1]) Compt. rend. **158** (1914) 578; s. a. Lely und Hamburger, Z. anorg. Chem. **87** (1914) 227.

Schiffchen fliessen, so dass diese in ihrer ganzen Länge damit bedeckt werden; schliesslich gibt man reines eisenfreies Titantetrachlorid in den Kolben D. Sobald man eine der genannten Substanzen eingeführt hat, wird die betreffende Oeffnung des Glasrohres mit dem Lötrohr geschlossen, wie an den punktierten Stellen der Figur zu ersehen ist. Ist das Füllen beendet, so verdrängt man das Kohlendioxyd durch trockenen Wasserstoff; ist der Apparat vollkommen damit gefüllt, so erwärmt man das Glasrohr, welches die Schiffchen enthält, in einem geeigneten Luftbad langsam auf 400—420°. Es bildet sich langsam Natriumhydrid und das Metall bedeckt sich mit einem weissen Ueberzug; hat man einige Stunden erhitzt, so wechselt man die Richtung des Wasserstoffstromes durch Schliessen von R_2 R_4 und Oeffnen von R_1 R_3; jetzt leitet man einen lebhafteren Wasserstoffstrom hindurch und bringt das Titantetrachlorid zum Kochen. In den Schiffchen vollzieht sich nun eine Reaktion und die Temperatur wird bis zum Glühen gesteigert. Das nicht zur Reaktion gelangende Tetrachlorid ($TiCl_4 + 4NaH = Ti + 4NaCl + 2H_2$) kondensiert sich in dem gekühlten Kolben E. Will man auch die letzten Spuren Titanchlorid wiedergewinnen, so bringt man zwischen E und das Schwefelsäuregefäss ein mit Kohlensäure und Azeton gekühltes U-Rohr.

Die Reaktion ist beendet, sobald die Dämpfe des Titantetrachlorides keine Temperatursteigerung mehr bewirken. Man lässt unter Wasserstoffdruck erkalten, schneidet die Enden des die Schiffchen enthaltenden Glasrohres ab und befreit das Reaktionsprodukt von Chlornatrium, in welchem dasselbe inkrustiert ist; wäscht man nacheinander mit Alkohol, 10proz. Salzsäure und reinem Wasser und trocknet im Kohlensäurestrom bei 100°, so erhält man metallisches Titan in vollkommen reinem Zustande.

Eigenschaften: Graues kristallinisches Pulver.

Titandioxyd, TiO_2.

Titansäureanhydrid.

1. Nach Berthier[1]) wird Rutil höchst fein gepulvert und geschlämmt. Das so vorbereitete Produkt wird mit dem dreifachen seines Gewichtes an Kaliumkarbonat geschmolzen, wobei unter Entwicklung von Kohlensäure titansaures Kalium entsteht. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, welches saures titansaures Kalium, gemengt mit etwas Eisenoxyd (auch wohl Zinnoxyd), als Rückstand hinterlässt, während das überschüssige Alkali und Verbindungen desselben mit Kieselsäure, Mangansäure, Zinnsäure in Lösung gehen. Nachdem man das saure, titansaure Kalium auf einem Filter

[1]) Ann. 5 (1833) 246.

solange mit Wasser ausgewaschen hat, als es geschehen kann, ohne dass eine milchige Flüssigkeit durch das Filter geht, wird es in kalter konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Durch die Lösung leitet man, nachdem man sie stark mit Wasser verdünnt hat, Schwefelwasserstoff, wodurch das Zinn als Schwefelzinn gefällt wird, welches abzufiltrieren ist, und fügt nun Ammoniak hinzu, solange noch ein Niederschlag von Titansäure und Schwefeleisen (ev. Mangansulfid) entsteht. Sollte die Flüssigkeit jetzt nicht nach Schwefelammonium riechen, könnte möglicherweise der von der Flüssigkeit absorbierte Schwefelwasserstoff nicht ausgereicht haben, das vorhandene Eisen in Schwefeleisen umzuwandeln; in diesem Fall muss deshalb noch etwas Schwefelammonium zugesetzt werden. Nachdem die Flüssigkeit über dem Niederschlag durch starkes Schütteln und ruhiges Stehen vollkommen klar geworden ist, dekantiert man sie und übergiesst den Niederschlag mit konzentrierter wässeriger schwefliger Säure. Eisen- und Mangansulfid werden dadurch vollständig gelöst; die Titansäure bleibt ungelöst und kann auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen werden. Durch Glühen wird das erhaltene hydratische Präparat in Titandioxyd übergeführt.

2. Nach Wöhler[1]) schmilzt man in einem Platintiegel, der in einem Tontiegel steht, den sehr fein zerriebenen Rutil mit dem doppelten Gewicht Kaliumkarbonat, pulvert die geschmolzene Masse und löst sie in einer Platinschale in der erforderlichen Menge verdünnter wässeriger Fluorwasserstoffsäure. Es entsteht das schwer lösliche, leicht kristallisierende Titankaliumfluorid, welches sich in Schuppen abzuscheiden beginnt. Man erhitzt deshalb — erforderlichenfalls unter Zusatz von mehr Wasser — zum Sieden, bis sich das Salz gelöst hat und filtriert siedend heiss, wobei man Glasgefässe verwenden darf, wenn man einen unnötigen Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure vermieden hat. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Teil des Kaliumtitanfluorides in glänzenden Schuppen aus, sodass die Flüssigkeit zu einem Brei gesteht. Man sammelt das Salz auf einem Filter, drückt es zusammen, wäscht es einige Male mit kaltem Wasser aus, presst es zwischen Filtrierpapier und reinigt es vollkommen durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser. Nach dem Trocknen ist es perlmutterglänzend, blättrig. Aus der heissen Lösung des Salzes fällt man mittels Ammoniak schneeweisses, ammoniakhaltiges Titansäurehydrat, welches beim Glühen unter Verglimmen reines Titandioxyd liefert.

3. Sehr reines Titandioxyd lässt sich auch aus dem leicht zu reinigenden Titantetrachlorid (s. S. 601) erhalten. Man löst letztere Verbin-

[1]) Ann. **74** (1850) 212.

dung in Wasser, fällt durch Zusatz von Ammoniak die Titansäure aus, wäscht, trocknet und glüht den Niederschlag.

Eigenschaften: Das amorphe Titandioxyd bildet ein weisses, geschmackloses Pulver vom spez. Gew. 4,13—4,25 (nach starkem Glühen). Es ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar, unlöslich in Wasser, nach dem Glühen auch in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure (selbst beim Erhitzen). Durch Erhitzen eines fein pulverisierten Gemisches aus Titandioxyd und überschüssigem Titan unter Luftabschluss auf 700° erhält man reines Titansesquioxyd Ti_2O_3, welches von dunkelblauer Farbe ist.

Erhöht man die Temperatur dagegen auf 1500°, so entsteht Titanoxydul Ti O als dunkelbraunes Kristallpulver. Zur Entfernung des überschüssigen Metalls aus den Reaktionsprodukten behandelt man diese 4—5 Stunden mit einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 10 g Wasser bei 130° und löst das gebildete Titanat mit verdünnter Salzsäure bei etwa 60° auf[1]).

Titantrichlorid, $TiCl_3$.

Titansesquichlorid.

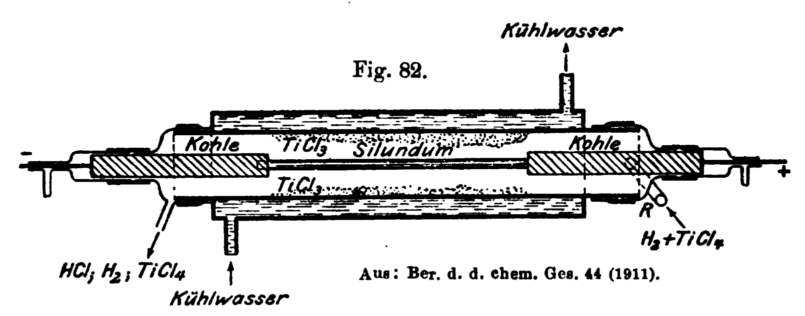
Die präparative Darstellung von Titantrichlorid in etwas grösserem Maßstab durch Erhitzen von Titantetrachlorid mit Wasserstoff gestaltet sich nach Stähler und Bachran[2]) folgendermassen: Ein Gemisch von Titantetrachloriddampf und Wasserstoff wird in einem entsprechend gebauten Kühler durch eine Vorrichtung im Innern des Gefässes elektrisch stark erhitzt, während die Kühlerwandung von aussen kalt gehalten wird. An der Wandung des Kühlers scheidet sich dann festes Titantrichlorid ab.

Die dabei anzuwendende Apparatur ist folgende: Ein Silundumrohr von 25 cm Länge und 12 mm äusserem und 4 mm innerem Durchmesser[3]) wird an seinen beiden Enden in dicke Kohlenstäbe eingelassen. die ihrerseits mit einer Starkstromleitung durch kräftige Kupferdrähte in Verbindung gebracht werden. Diese Heizvorrichtung wird in der aus der Figur ersichtlichen Weise von einem doppelten Kupfermantel umgeben, zwischen dessen Wandungen kaltes Wasser hindurchgeleitet werden kann. Die Kohlenstäbe ragen zu etwa $^1/_3$ aus dem Kupferkühler hervor und werden mit je 2 Glaskappen versehen, die den Raum zwischen Heizkörper und Kühler luftdicht abschliessen. Die notwendigen Verbindungen werden durch Gummiringe hergestellt, die man mit Kollodium überstreicht.

1) Compt. rend. **155** (1912) 777.
2) Ber. **42** (1909) 3215; **44** (1911) 2907; Monatsh. **34** (1913) 1827.
3) Zu beziehen von der Firma „Prometheus", Frankfurt a. M.

Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, wird die Luft und alles Wasser aus ihm durch trockenen Wasserstoff verdrängt, wobei ab und zu schwach angeheizt wird. Dann beschickt man ein nachher vorzulegendes Kölbchen unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit Titantetrachlorid. Der zur Verwendung gelangende Wasserstoff wird durch Ueberleiten über Platinasbest sorgfältig von Sauerstoff befreit und mittels Phosphorpentoxyd getrocknet. Er betritt durch das seitliche Ansatzrohr R den Reaktionsraum, nachdem er sich in dem auf 50—60° erwärmten Kolben mit Titantetrachloriddampf beladen hat. Man stellt die Ge-

Fig. 82.



Aus: Ber. d. d. chem. Ges. 44 (1911).

schwindigkeit des Wasserstoffstromes so ein, dass eine Spur Titantetrachlorid noch unzersetzt den Apparat verlässt. Den Silundumstab erhitzt man auf helle Rotglut. Das Kupferrohr überzieht sich im Lauf von 2 Stunden an der Innenseite mit einer dicken Schicht von Titantrichlorid. Nach Beendigung des Versuches wird das Kölbchen ausgeschaltet und der Apparat im Wasserstoffstrom erkalten gelassen.

Eigenschaften: Glänzende, tief violette Kristallschuppen. Zerfliesst an feuchter Luft; löst sich in Wasser mit rotvioletter Flamme. Beim Stehen an der Luft entfärbt sich die Lösung und setzt Titansäure ab.

Titantetrachlorid, $TiCl_4$.

1. Nach Pierre[1]) bildet man zur Darstellung von Titantetrachlorid aus 4 Teilen gepulverter Titansäure und 1 Teil Russ mit Hilfe von Oel haselnussgrosse Kugeln, die man mit Kohlepulver bestreut, im Tiegel glüht und in einer schwer schmelzbaren Glas- oder Porzellanröhre, bei Darstellung grösserer Mengen in einer tonbeschlagenen Glasretorte bzw. einer Ton- (Porzellan-)retorte im trockenen Chlorstrom erhitzt[2]). Das Chlorid wird in einer gekühlten Vorlage mit der Vorsicht aufgefangen, dass kein Wasser zutreten kann. Das erhaltene Produkt wird durch Rektifikation gereinigt.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **20** (1847) 21.

[2]) S. a. Compt. rend. **104** (1887) 111; **138** (1904) 631; Chem. Ztg. **29** (1905) 780; **33** (1909) 164; Rep. 142.

Wird statt der Titansäure natürlicher Rutil verwendet, so trennt man[1]) das flüssige Titantetrachlorid vom gleichzeitig entstandenen festen Eisenchlorid durch Abgiessen und Rektifizieren. Zur Entfernung des Chlors und Siliziumtetrachlorides führt man die Rektifikation durch Destillation über Quecksilber aus. Um das Produkt vanadinfrei zu erhalten, schüttelt man es bei etwa 48° mit Natriumamalgam, bis es völlig farblos ist.

2. Grössere Mengen Titanchlorid bereitet man zweckmässig nach der folgenden Vorschrift von Stähler[2]), wobei man entweder von Rutil oder von Titaneisenerz ausgeht.

a) Rutil. 1000 g des Minerals werden mit 350—400 g Kohle in einem Muthmannschen Ofen bei 200—250 Amp. und 35 Volt in kleinen Portionen unter dem Flammenbogen geschmolzen. Der Aufschluss dauert 40—60 Minuten. Nach dem Erkalten wird das gut verschmolzene Karbid feinst zerkleinert und im trockenen Chlorstrom bei beginnender Rotglut behandelt. Das erhaltene Titanchlorid wird auf dem Wasserbade zunächst von der Hauptmenge des gelösten Chlors befreit und dann einmal destilliert. Nach der Behandlung mit Natriumamalgam (s. unter 1.) und nochmaligem Fraktionieren im Vakuum resultieren ca. 2 kg ganz reines Titantetrachlorid. Der beim Chlorieren gebliebene Rückstand wird an der Luft geglüht und kann dann durch einen neuen Schmelzprozess im elektrischen Ofen in Karbid übergeführt werden.

b) Titaneisenerz. 1000 g Titaneisenerz werden feinst gepulvert und mit Kohlenpulver bei 150—200 Amp. und 30 Volt im Lichtbogen geschmolzen. Nach dem Erkalten erhält man einen äusserst zähen und harten Eisenregulus, der nur wenig Titan und Kohle enthält. Die Hauptmenge des Titans ist zu schlackigem Karbid geworden, das ebenso verarbeitet wird, wie das Karbid aus Rutil.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,76 und vom Sdp. 135°. Bei —21° wird es fest. Riecht stechend sauer und verbreitet bei gewöhnlicher Temperatur Nebel an der Luft. An feuchter Luft zersetzt es sich; in Wasser ist es nur unter Zersetzung löslich. Mit konzentrierter Salzsäure erhält man eine Lösung von Titanchlorwasserstoff, H_2TiCl_6.

[1]) von der Pfordten, Ann. **237** (1887) 202).

[2]) Ber. **38** (1905) 2619.

Zirkonverbindungen [1].

Zirkondioxyd, ZrO_2.

Zirkonerde, Zirkonsäure.

1. Zur Darstellung von Zirkonerde geht man nach Marignac [2]) zweckmässig von den Mineralien Zirkon und Hyazinth aus, die erst geglüht und dann heiss mit kaltem Wasser geschreckt werden, um sie zur Zerkleinerung geeignet zu machen. Das grob gepulverte Mineral wird mit 3—4 Teilen saurem Kaliumfluorid gemischt und in einem Platingefäss gelinde erhitzt, bis alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist und das Schäumen aufhört. Hierauf wird das Platingefäss bedeckt in einen hessischen Tiegel gebracht, der verschlossen in einem gut ziehenden Windofen 2 Stunden lang heftig geglüht wird. Die erhaltene porzellanartige Masse wird gepulvert, mit flußsäurehaltigem Wasser ausgekocht und heiss von dem unlöslichen Kaliumfluorsilikat abfiltriert. Beim Erkalten kristallisiert Kaliumfluorzirkonat aus, das durch Umkristallisieren gereinigt wird. Das erhaltene Salz wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure von Fluorwasserstoffsäure befreit, mit Wasser verdünnt und kalt mit Ammoniak gefällt. Der gallertartige Niederschlag wird zur vollständigeren Reinigung nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt.

Wenn die Anwendung von Fluorwasserstoffsäure vermieden werden soll, wird nach Franz [3]) möglichst eisenfreier Zirkon wie oben behandelt, fein gepulvert, geschlämmt und mit Kaliumbisulfat zusammengeschmolzen. Das Reaktionsprodukt hinterlässt nach wiederholtem Auskochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser einen Rückstand von basischem Zirkonsulfat, der mit Natriumhydroxyd in einer silbernen Schale zusammengeschmolzen wird. Nach dem Auslaugen der Masse mit Wasser hinterbleibt natronhaltige Zirkonerde, die mit Wasser gewaschen und in heisser konzentrierter Schwefelsäure gelöst wird; es wird verdünnt, filtriert und wie oben mit Ammoniak gefällt.

3. Nach Wedekind [4]) gewinnt man Zirkonerde in der Weise aus Zirkon, dass man zuerst Zirkonkarbid darstellt und dieses dann zersetzt.

Ein inniges Gemenge von 20 Teilen fein gepulvertem Zirkon, 12 Teilen reinem Kalk (aus Marmor) und 7 Teilen feiner Kohle wird

[1]) Ueber Zirkonmetall siehe Ann. **371** (1909) 366; **395** (1913) 149; Z. anorg. Chem. **87** (1914) 209.

[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **60**, 257; J. prakt. Chem. **83** (1861) 202.

[3]) Ber. **2** (1870) 58.

[4]) Z. anorg. Chem. **33** (1903) 82.

in geräumige zylindrische Kohletiegel gebracht und so gut als möglich zusammengestampft. Jeder Tiegel wird zu etwa $^3/_4$ gefüllt und dann ohne Deckel in einem elektrischen Ofen (für Tiegel) mit einem Strom von 1000 Amp. und 50 Volt während etwa 7 Minuten erhitzt; hierbei findet infolge Verdampfung des entstehenden Kalziumkarbids eine enorme Rauchentwicklung statt. Die Tiegel werden nach Beendigung der Erhitzung sofort mit Graphitdeckeln zugedeckt, um die Oxydation der feuerflüssigen Masse durch die Luft zu verhindern.

Nach dem Erkalten findet man den Inhalt ausserordentlich zusammengeschmolzen. Die vorhandenen dendritenartigen Gebilde lassen sich indessen meistens gut ablösen. Sie werden sofort in kaltes Wasser geworfen, wobei sich nur eine verhältnismässig geringe Azetylenentwicklung bemerkbar macht. Nach Beendigung derselben wird das rohe Zirkonkarbid wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt und schliesslich mit Wasser ausgewaschen.

Das Karbid wird darauf portionsweise in lauwarmes Königswasser eingetragen; letzteres befindet sich in einer grossen Porzellanschale. Diese Operation bedarf einiger Vorsicht, da zuweilen stürmisches Aufschäumen und Uebersteigen der Flüssigkeit eintritt. Die Extrakte werden über Asbest filtriert und auf dem Wasserbade konzentriert; die verbleibenden Rückstände, sowie die Trümmer der Tiegel werden ebenfalls wiederholt mit Königswasser behandelt und die Extrakte mit den obigen vereinigt. Die konzentrierten Auszüge sind meistens ziemlich gelb gefärbt; die Entfernung des Eisens geschieht in folgender Weise:

Der mit Wasser verdünnte Königswasser-Auszug wird mit konzentrierter Weinsäurelösung versetzt und in überschüssiges Ammoniak gegossen. Dazu gibt man so viel Schwefelammonium, dass die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen deutlich danach riecht. Vom niedergeschlagenen Ferrosulfid wird dekantiert bzw. filtriert; der Rückstand wird nicht ausgewaschen. Das Filtrat wird angesäuert, vom ausgeschiedenen Schwefel filtriert und ev. auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Abkühlen wird mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, über Nacht stehen gelassen, der farblose Niederschlag — Zirkonsuperoxyd — filtriert, gründlich gewaschen und kalziniert. Der Glührückstand — Zirkonerde — ist in der Regel ganz weiss.

Bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen Eisen lässt sich das Verfahren noch dadurch vereinfachen, dass man die ammoniakalische weinsäurehaltige Zirkonlösung direkt mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und den farblosen, langsam ausfallenden Niederschlag wie oben behandelt.

Eigenschaften: Weisses, sehr rauh anzufühlendes, sehr hartes Pulver oder perlglänzende, durchscheinende, harte Stücke vom spez. Gew. 5,45. Es ist vor dem Lötrohr unschmelzbar und nicht flüchtig; schmilzt und verdampft dagegen leicht im elektrischen Ofen.

Zirkonchlorid, $ZrCl_4$.

Zirkontetrachlorid.

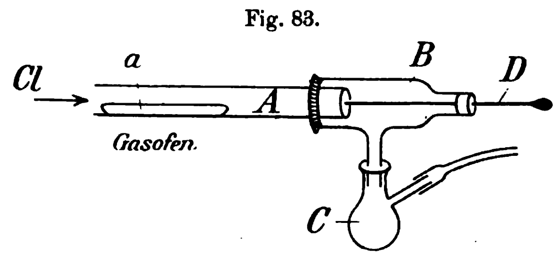
Zirkonchlorid lässt sich auf Grund einer Methode von Renaux nach Wedekind[1]) in folgender Weise aus rohem Zirkonkarbid (Darst. siehe bei Zirkonerde 3., Seite 603) nach der Reaktion

$$CZr + 4Cl = ZrCl_4 + C$$

erhalten:

Ein grosses, mit rohem Zirkonkarbid beschicktes Porzellanschiffchen a wird in ein etwa 4 cm weites Porzellanrohr A gebracht, welches

Fig. 83.



Aus: Z. anorg. Chem. 33 (1903) 85.

auf der einen Seite mit einem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung steht, während an das andere Ende ein Glasmantel B als Vorlage angeschlossen ist. Letzterer hat, wie aus der Figur 83 ersichtlich, zwei Tubulaturen: die untere trichterförmige ist mit einer Absaugflasche oder einem Fraktionierkolben C verbunden, dessen seitliches Rohr aufwärts gebogen ist. Die seitliche Tubulatur ist mit einem Stopfen verschlossen, dessen Durchbohrung weit genug ist, um einen langen Glasstab D hin und her schieben zu können. Das Gasableitungsrohr ist noch mit einer leeren Woulffschen Flasche verbunden, welche die letzten Spuren des vom Chlorstrom mitgerissenen Chlorides aufnehmen soll. Das überschüssige Chlor wird durch verdünnte Alkalilauge unschädlich gemacht.

Als Heizquelle dient ein gewöhnlicher kurzer Verbrennungsofen. Hat man festgestellt, dass der Apparat gut schliesst, so leitet man einen mit grösster Sorgfalt getrockneten Chlorstrom durch das System; man steigert dann langsam die Temperatur, bis die Sublimation des Chlorides beginnt. Letzteres sammelt sich in weisslichgelben Flocken in der glä-

[1]) Z. anorg. Chem. **33** (1903) 85: J. Am. Chem. Soc. **39** (1917) 1598.

sernen Vorlage bzw. im Kolben an; von Zeit zu Zeit stösst man den beweglichen Glasstab in das Porzellanrohr, um das Verstopfen zu verhindern. Der Rückstand im Schiffchen ist fast reiner Kohlenstoff; die Ausbeuten sind sehr befriedigend.

Eigenschaften: Weisse, an der Luft rauchende Masse, die beim Sublimieren kleine, aber deutliche Kristalle liefert. Zischt in Berührung mit Wasser, erhitzt sich heftig und löst sich als Oxychlorid. Die Verbindung löst sich auch in absolutem Alkohol mit zischendem Geräusch.

Zirkonoxychlorid, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Zirkonoxychlorid erhält man, wenn man die wässerige Lösung des Zirkonchlorides eindampft; aus der Mutterlauge der zuerst abgeschiedenen nadeligen Kristalle erhält man durch Zusatz von Salzsäure eine erneute Ausscheidung.

Eigenschaften: Farblose, seidenglänzende Nadeln; leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Beim Erhitzen auf 100—110° geht die Löslichkeit in Wasser teilweise verloren.

Zirkonsulfat, $Zr(SO_4)_2$.

Wasserfreies Zirkonsulfat wird erhalten, wenn man Zirkonerde in warmer konzentrierter Schwefelsäure löst, die überschüssige Säure abraucht und das Produkt bis zur beginnenden Rotglut erhitzt.

Ein Hydrat der Zusammensetzung $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ entsteht, wenn man das anhydrische Salz in Wasser löst, die Lösung mit etwas Schwefelsäure ansäuert und im Vakuum über Schwefelsäure eindunstet. Das Salz scheidet sich dann in Kristallkrusten an den Wänden der Schale ab.

Eigenschaften: Das anhydrische Zirkonsulfat bildet eine weisse, in Wasser lösliche Masse, die sich bei starkem Glühen zersetzt und Zirkonerde hinterlässt. Das hydratische Salz schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser und bläht sich dann auf wie Alaun.

Eisen, Fe.

Ferrum.

Darstellung von reduziertem Eisen (Ferrum reductum).

Reines, bei 110—120° getrocknetes Ferrihydroxyd wird nach dem Kommentar zum Deutschen Arzneibuch zu Pulver zerrieben, in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas oder aus Porzellan oder Eisen in dünner Lage ausgebreitet und durch reinen, trockenen Wasserstoff in der Hitze reduziert. Man verfährt dabei so, dass man die Luft aus der

Röhre zuerst durch Wasserstoff völlig verdrängt und dann unter fortgesetztem Durchleiten von Wasserstoffgas die Röhre allmählich auf dunkle Rotglut bringt, und so lange mit der Reduktion fortfährt, bis aus der Röhre keine Feuchtigkeit mehr ausströmt. Man prüft darauf so, dass man die Gase durch eine dünne Glasröhre entweichen lässt und eine kalte Glasscheibe in den Gasstrom bringt; beschlägt sich letztere nicht mehr mit Wasser, so ist die Reduktion beendet. Man lässt das Präparat in der Röhre dann unter Wasserstoff vollständig erkalten und bringt es in eine gut schliessende Stöpselflasche. Wichtig ist, dass man zur Reduktion die richtige Temperatur anwendet. Wird die Hitze nicht bis zur dunklen Rotglut gesteigert, so kann das Eisen pyrophorisch werden, was zur Folge hat, dass das Präparat beim Herausnehmen an der Luft sofort verglimmt. Steigert man andererseits die Temperatur über die dunkle Rotglut, so erhält man nicht ein lockeres, feines Pulver, sondern ein zusammengesintertes Präparat.

Um den zur Reduktion zu verwendenden Wasserstoff zu reinigen, leitet man ihn durch eine Lösung von Bleiazetat in verdünnter Natronlauge, dann durch eine Kupfersulfatlösung und endlich durch konzentrierte Schwefelsäure.

Eigenschaften: Glanzloses graues Pulver (Dunkelfärbung rührt von Verunreinigung durch Eisenoxyduloxyd her), das sich an feuchter Luft langsam oxydiert. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es.

Prüfung[1]).

In Schwefel unlösliche Verunreinigungen. 10 g Ferrum reductum sollen sich in einem Gemisch von 20 ccm Schwefelsäure (1,84) und 200 ccm Wasser fast vollständig lösen. Etwa ungelöster Rückstand wird abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen; er soll nicht mehr als höchstens 0,05 g betragen.

Schwefel. Man übergiesst 1 g Ferrum reductum in einem Reagenzglase mit einer Mischung von 10 ccm Salzsäure (1,124) und 10 ccm Wasser. Der entweichende Wasserstoff verändere innerhalb 10 Sekunden feuchtes Bleiazetatpapier nicht.

Natriumkarbonat. Werden 5 g Ferrum reductum mit 50 ccm Wasser geschüttelt und filtriert, so soll das Filtrat rotes Lackmuspapier nicht blau färben und nach dem Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Stickstoff. 10 g Ferrum reductum werden in einem Gemisch von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84) und 200 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten fügt man 100 ccm Natron-

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

lauge (1,3) zu, destilliert ca. 50 ccm ab und fängt das Destillat in einer Vorlage auf, die ca. 20 ccm Wasser und 2—3 ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure enthält. Man titriert das Destillat unter Anwendung von Methylorange mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge. Der Verbrauch an Kalilauge darf höchstens um 0,2 ccm geringer sein, als die Menge der vorgelegten Säure.

Arsen. Eine Mischung von 1 g Ferrum reductum und 1 g Kaliumchlorat wird mit 10 ccm Salzsäure (1,124) übergossen und, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erhitzt. Werden dann 5 ccm des Filtrates mit 15 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung eintreten.

Ferrooxyd, FeO.

Eisenoxydul.

1. Nach Moissan[1]) erhält man Eisenoxydul, wenn man Kohlenoxyd auf Eisenoxyd bei 500° 20 Minuten lang einwirken lässt.

2. Nach Liebig[2]) erhält man es neben etwas Eisen durch Erhitzen von oxalsaurem Eisen unter Luftabschluss.

3. Nach R. Böttger[3]) entsteht es, wenn man oxalsaures Eisen in siedend heisse Kalilauge einträgt, welche man einige Zeit im Sieden erhält.

Eigenschaften: Schwarzes, pyrophorisches Pulver, das durch starkes Erhitzen seine pyrophorischen Eigenschaften verliert. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam.

Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2 \cdot xH_2O$.

Eisenhydroxydul, Eisenoxydulhydrat.

Die Darstellung von Ferrohydroxyd gestaltet sich nach G. Schmidt[4]) folgendermassen: Man versetzt die Lösung irgendeines reinen Ferrosalzes mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd (nicht Ammoniak). Beide Flüssigkeiten müssen verdünnt und zuvor gut ausgekocht sein. Die Fällung geschieht in einem Gefäss, das gerade beide Lösungen zu fassen vermag. Wird das Gefäss von der Flüssigkeit nicht vollständig gefüllt, so schüttet man noch so viel heisses, ausgekochtes Wasser nach, bis es ganz angefüllt ist, worauf man die Flasche verschliesst und den Niederschlag absetzen lässt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit mittels eines Hebers bis auf eine kleine Schicht ruhig ab, so dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird; dann füllt man das Gefäss wieder mit kochendem Wasser an, und zwar so, dass man

---

[1]) Compt. rend. **84** (1877) 443.
[2]) Ann. **95** (1855) 116.
[3]) J. prakt. Chem. **76** (1859) 239; s. a. Ber. **44** (1911) 1608.
[4]) Ann. **63** (1840) 101.

dasselbe wieder unter Anwendung eines dünnen leinenen Beutels, der bis auf die Flüssigkeit reicht, langsam hineinlaufen lässt; das heisse Wasser bleibt so auf der unteren kalten Schicht schwimmen, ohne dass der Niederschlag mit der Luft in Berührung kommt. Ist das Gefäss ganz angefüllt, so rührt man schnell um und verschliesst. Dieses Verfahren des Auswaschens wird einige Male wiederholt. (Es muss dieses Auswaschen möglichst rasch ausgeführt werden, weil das Eisenhydroxydul bei längerer Berührung das Wasser zersetzt unter Bildung von hydratischem Eisenoxyduloxyd.) Der erhaltene hellgrüne Niederschlag wird unter möglichstem Ausschluss von Luft abfiltriert und in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet (Kohlensäure würde absorbiert!). Das erhaltene Präparat wird unter einer Glasglocke, in welche beständig Wasserstoff eintritt, rasch in weithalsige Gläser gefüllt.

Eigenschaften: Das nach der obigen Methode erhaltene Ferrohydroxyd bildet eine bröckliche, leicht zerreibbare, schön grüne Masse, die sich an der Luft sogleich unter starker Erhitzung, manchmal sogar unter Erglühen, oxydiert, wobei sie rot wird.

Ferroferrioxyd, Fe_3O_4.

Eisenoxyduloxyd, Magneteisen.

Zur Darstellung reduziert man nach S. Hilpert und J. Beyer[1]) Eisenoxyd bei 400° in einem Wasserstoffstrom, der vorher mehrere mit Wasser gefüllte und auf 30—50° erwärmte Waschflaschen passiert hat. Vor das Oxyd wird zweckmässig eine reduzierte Kupferspirale gelegt. Die Reaktionsdauer beläuft sich bei 10 g Substanz auf etwa 5 Stunden.

Eigenschaften: Tiefschwarzes, schweres Pulver. Wird von überschüssiger Säure zu einem Gemisch von Ferro- und Ferrisalz gelöst. Eine zur Lösung des Ganzen ungenügende Menge Salzsäure gibt Ferrochlorid und hinterlässt Ferrioxyd. Schmp. 1540°.

Ferroferrihydroxyd, $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$.

Eisenoxyduloxydhydrat.

Man mischt die Lösungen molekularer Mengen eines Ferri- und eines Ferrosalzes, giesst die Flüssigkeit in überschüssige siedende Kalilauge und dekantiert mit ausgekochtem heissen Wasser. Der erhaltene schwärzliche Niederschlag wird abgesaugt, durch Abpressen möglichst von Wasser befreit und in einem kalten Luftstrom oder besser einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet.

Eigenschaften: Magnetische, braunschwarze, amorphe Masse. Wird beim Erhitzen an der Luft zu Ferrioxyd.

[1]) Ber. 44 (1911) 1608.

Ferrioxyd, Fe_2O_3.

Eisenoxyd, Ferrum oxydatum.

Eisenoxyd entsteht bei starkem Glühen aller anhydrischen oder hydratischen Sauerstoffverbindungen des Eisens an der Luft, ferner durch Glühen von salpetersaurem Eisen oder Eisenvitriol.

Nach L. Brandt[1]) geht man am zweckmässigsten von chemisch reinem Eisen aus. Dasselbe wird nach dem Lösen in Salzsäure heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Lösung filtriert und mit Salpetersäure oxydiert. Die zweimal mit konzentrierter Salzsäure abgedampfte und mit verdünnter Salzsäure wieder aufgenommene Lösung wird bei Gegenwart von viel Salzsäure in einem grossen Scheidetrichter wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Ist das Ausgangsmaterial nicht kobaltfrei, so gibt man nach jeder Ausschüttelung nach dem Ablaufen der wässerigen Schicht zu dem noch im Trichter befindlichen Aether etwa $^1/_{10}$ seines Volumens Aethersalzsäure (erhalten aus einer Salzsäure vom spez. Gew. 1,104 durch Schütteln mit Aether), schüttelt gut durch, lässt die untere Schicht wieder ablaufen und wiederholt dieses Verfahren noch einmal. Die gereinigten Aetherauszüge werden filtriert, der Aether verjagt oder abdestilliert und das zurückbleibende Eisenchlorid mehrere Male mit Salpetersäure abgedampft, zuletzt unter Zusatz von Ammoniumnitrat. Das Abdampfen erfolgt zweckmässig in einer Porzellanschale mit ebenem Boden. Es bleibt eine leicht zerreibliche Salzmasse zurück, welche sich gut von der Schale ablöst. Sie wird im Mörser zerrieben und in Portionen von 40—50 g in einer Platinschale mässig geglüht, dann wiederholt mit Ammonkarbonat vermischt und abermals unter Umrühren allmählich zur schwachen Rotglut erhitzt bis zur annähernden Gewichtskonstanz, d. h. wenn oben angeführte Menge nur mehr 0,1 g verliert, da kleine Eisenoxydmengen durch die Ammonkarbonatdämpfe und durch Rühren verstäuben.

Eigenschaften: Je nach der Gewinnungsmethode stellt das amorphe Eisenoxyd eine mattrote bis leuchtend rote, pulverige Masse dar, die an der Luft durch Absorption begierig Wasser anzieht. Es ist in Säuren sehr schwer löslich, am besten im 16fachen Gewicht einer siedenden Mischung von 8 Teilen Schwefelsäure und 3 Teilen Wasser.

Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3 \cdot xH_2O$.

Eisenhydroxyd.

I. Gewöhnliches.

Man fällt eine verdünnte heisse Lösung von Ferrichlorid mit überschüssigem Ammoniak, dekantiert wiederholt mit heissem Wasser, filtriert (ohne Anwendung der Pumpe) und wäscht nochmals auf dem

[1]) Chem. Ztg. **32** (1908) 843.

Filter mit heissem Wasser aus. Das erhaltene Produkt wird bei 100° getrocknet.

Eigenschaften: Dunkelrotes, sehr dichtes Pulver, das sich schwer in warmer Salzsäure, noch schwerer in Salpetersäure löst.

II. Kolloides.

Man[1]) sättigt nach Graham eine Lösung von Ferrichlorid mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd, oder man fügt zu einer Lösung von Ferrichlorid Ammoniumkarbonatlösung solange, als der entstehende Niederschlag sich wieder löst. Die erhaltene rote Flüssigkeit muss nun längere Zeit dialysiert werden, was am besten unter Anwendung eines Kühnschen Pergamentschlauches[2]) geschieht.

Eigenschaften: Eine 1proz. kolloide Lösung von Eisenhydroxyd hat die dunkelrote Farbe des venösen Blutes. Die Lösung kann durch Kochen bis zu einem gewissen Punkt konzentriert werden, koaguliert aber oberhalb desselben. In der Kälte wird die Lösung koaguliert durch Spuren von Schwefelsäure, Alkalien, Alkalikarbonaten, Sulfaten und Neutralsalzen im allgemeinen, aber nicht durch Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Alkohol und Zucker.

Ferronitrat, $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Salpetersaures Eisenoxydul.

Zur Darstellung werden nach R. Fink[3]) äquivalente Mengen Eisensulfat und Bleinitrat unter Zusatz von verdünntem Alkohol zusammengerieben und der alkoholische Auszug in flachen Schalen an der freien Luft zur Verdunstung des Alkohols aufgestellt.

Eigenschaften: Hellgrüne rhombische Tafeln, welche kaum Spuren von Blei und Schwefelsäure enthalten. Das Salz ist ausserordentlich zersetzlich. Man kann es bei Zimmertemperatur nicht länger als 1—2 Tage ohne starke Braunfärbung aufbewahren. Bei 0° ist es wesentlich haltbarer. Schmp. 60,5°.

Ferrinitrat, $Fe(NO_3)_3$.

Salpetersaures Eisenoxyd.

Zur Darstellung löst man Eisen in Salpetersäure von der Dichte 1,185. Je nach der Menge der Säure erhält man ein Präparat von verschiedenem Kristallwassergehalt[4]).

---

[1]) S. a. J. Am. Chem. Soc. **38** (1916) 1270.

[2]) Zu beziehen von der Firma Desaga, Heidelberg.

[3]) Z. anorg. Chem. **20** (1899) 404.

[4]) S. a. Ordway, J.-B. **1865**, 264.

Eigenschaften: Farblose Würfel, die 6 Mol. Wasser enthalten, oder monokline Prismen mit 9 Mol. Wasser. Leicht löslich in Wasser, beim Kochen bilden sich basische Salze.

Ferrochlorid, $FeCl_2$.

Eisenchlorür, Ferrum chloratum.

I. Anhydrisch, $FeCl_2$.

Zur Darstellung von wasserfreiem Ferrochlorid bringt man nach Erdmann[1]) in eine tubulierte Retorte, deren Hals mit einem Gasableitungsrohr versehen ist, möglichst rasch etwa 20 g wasserfreies Eisenchlorid aus einem vor dem Oeffnen erwärmten Röhrchen (s. bei Eisenchlorid), und leitet sorgfältig getrockneten Wasserstoff in kräftigem Strom darüber. Die Retorte befindet sich auf einem Gasofen, dessen Flammen aber erst dann angezündet werden dürfen, wenn die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt ist. Sogleich nach dem Erhitzen der Retorte tritt starke Entwicklung von Chlorwasserstoff ein; man leitet dieses Gas zur Absorption auf Wasser oder durch eine mit Wasser beschickte Waschflasche. Das Ende der Reduktion ist daran zu erkennen, dass die Chlorwasserstoffentwicklung nachlässt und das Chlorid in der Retorte in eine weisse Kristallmasse verwandelt ist. Man lässt dann in einem langsamen Wasserstoffstrom erkalten, zerschlägt die Retorte, solange sie noch warm ist und schliesst das Eisenchlorür in bereit gehaltenen, trockenen und warmen Reagier- oder Präparatengläsern ein. Bei letzterer Operation vermeide man, dass die wasserhaltigen Verbrennungsgase in das Röhrchen hineinschlagen. Will man das Produkt weiter verarbeiten, so ist es zweckmässig, die Einschlussröhrchen vor dem Füllen zu tarieren.

Eigenschaften: Weisse, kubische Kristalle oder talkartige Schuppen und glänzende, sechsseitige Tafeln von spez. Gew. 2,528. Das Salz schmilzt bei Rotglut.

II. Hydratisch, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

Zur Darstellung des wasserhaltigen Eisenchlorürs löst man reines Eisen in starker Salzsäure, digeriert die Lösung (zur Vermeidung von Oxydation) mit überschüssigem Eisen, erhitzt zum Sieden und filtriert die Flüssigkeit heiss in ein mit konzentrierter Salzsäure ausgespültes Gefäss. Während des Erkaltens und Kristallisierens leitet man Kohlensäuregas auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Die erhaltenen Kristalle presst man zwischen Filtrierpapier ab und trocknet sie in einem langsamen Kohlensäurestrom unterhalb 30°.

[1]) Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp., 1893.

Eigenschaften: Durchsichtige bläuliche Kristalle, die an der Luft grasgrün werden. Das Salz schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser; an der Luft zerfliesst es. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Prüfung[1].

Oxychlorid. Die Lösung von 1 g Eisenchlorür in 1 ccm Wasser und 2—3 Tropfen Salzsäure (1,124) soll blassgrün oder grün sein und darf keine gelbgrüne Farbe zeigen. Mit 5 ccm gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, erleide die Lösung nur ganz geringe Trübung infolge Ausscheidung von Schwefel[2].

Sulfat, Kupfer und Alkalien. 5 g Eisenchlorür werden mit 10 ccm Wasser und 5 ccm Salpetersäure (1,3) einige Minuten gekocht. Man verdünnt auf 120 ccm, versetzt mit 20 ccm Ammoniaklösung (0,96) und filtriert. 50 ccm des Filtrates werden eingedampft; der Abdampfrückstand wird geglüht. Der Glührückstand darf höchstens 0,001 g betragen.

20 ccm des Filtrates sollen nach dem Ansäuern mit Essigsäure weder durch Bariumnitratlösung noch durch Kaliumferrozyanidlösung verändert werden.

Arsen. Die Lösung von 1 g Eisenchlorür in 1 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure soll, mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

Ferrichlorid.

Eisenchlorid.

I. Anhydrisch, $FeCl_3$.

Zur Darstellung von wasserfreiem Ferrichlorid verfährt man nach Erdmann[3] folgendermassen: Man bringt blanken, mit Glaspapier abgescheuerten Eisendraht von etwa 1 mm Stärke in 6—8 cm langen Stücken in eine tubulierte Glasretorte von $^3/_4$ Liter Inhalt, erhitzt auf einem Gasofen kräftig und leitet durch ein nicht zu enges Glasrohr, welches mittels eines Korkstopfens durch den Tubus der Retorte geführt ist und dicht über dem Eisen endigt, einen kräftigen, durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Chlorstrom ein. Der Hals der Retorte ist mit einem durchbohrten Kork verschlossen, der ein Gasableitungsrohr trägt; das entweichende Chlor wird entweder ins Freie geleitet oder in Absorptionsflaschen mit Natronlauge. Nach 1—2stündiger Einwirkung unterbricht man den Gasstrom und das Er-

[1] E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2] Geringe Mengen von Eisenoxychlorid enthält jedes Eisenchlorür auch bei sorgfältigster Bereitung.

[3] Bender, Anleit. z. Darst. anorg. chem. Präp.. 1893.

hitzen, verdrängt das die Retorte erfüllende Chlor durch trockene Kohlensäure, zerschlägt die noch heisse Retorte auf einem Bogen glatten Papiers und sammelt das von den Scherben, sowie von etwa unverändert gebliebenem Eisen sehr leicht zu trennende Eisenchlorid schleunigst in bereit gehaltenen, tarierten, mit passenden Stopfen versehenen trockenen und warmen Reagiergläsern, die dann sofort vor dem Gebläse mit der Vorsicht zugeschmolzen werden, dass keine wasserhaltigen Verbrennungsgase in das Röhrchen hineinschlagen.

Eigenschaften: Schwarzbraune Kristallkrusten oder grosse, hexagonale Tafeln, die im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün sind. Das Salz beginnt schon bei 100° sich zu verflüchtigen. An der Luft zieht es begierig Wasser an und zerfliesst.

II. Hydratisch, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Ferrum sesquichloratum.

Man erhält kristallisiertes hydratisches Ferrichlorid, wenn man das wasserfreie Salz an der Luft zerfliessen lässt und dann längere Zeit in einem Exsikkator über Schwefelsäure stellt.

Zur Herstellung der Verbindung in grösseren Mengen dampft man eine wässerige Eisenchloridlösung soweit ein, dass eine herausgenommene Probe beim Abkühlen vollständig erstarrt. Da das Salz beim Eindampfen etwas Säure verliert, empfiehlt es sich, in die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit etwas Chlorwasserstoff einzuleiten.

Die dazu nötige Eisenchloridlösung kann man herstellen durch Lösen von Eisen in Salzsäure, Digerieren mit einem Ueberschuss von Metall, Dekantieren der Chlorürlösung, Filtrieren und Einleiten von Chlor, bis die Flüssigkeit dauernd danach riecht.

Eigenschaften: Das hydratische Salz bildet eine rotbraune, sich feucht anfühlende Kristallmasse, die ziemlich weich ist. Es zerfliesst rasch an der Luft. In Wasser ist es sehr leicht löslich; 1 Teil der wasserfreien Verbindung braucht bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung etwa 0,63 Teile Wasser.

Spezifische Gewichte verschieden konzentrierter Lösungen bei 17,5° (nach Franz):

Spez. Gewicht	% $FeCl_3$	Spez. Gewicht	% $FeCl_3$	Spez. Gewicht	% $FeCl_3$	Spez. Gewicht	% $FeCl_3$	Spez. Gewicht	% $FeCl_3$
1,0146	2	1,1054	14	1,2155	26	1,3411	38	1,4867	50
1,0292	4	1,1215	16	1,2365	28	1,3622	40	1,5153	52
1,0439	6	1,1378	18	1,2568	30	1,3870	42	1,5439	54
1,0587	8	1,1542	20	1,2778	32	1,4118	44	1,5729	56
1,0734	10	1,1746	22	1,2988	34	1,4367	46	1,6023	58
1,0894	12	1,1950	24	1,3199	36	1,4617	48	1,6317	60

Nach Gobley entsprechen folgende Gehalte nach Bé. den darunter stehenden Prozentgehalten:

Grad Bé.	45	30	20	15
% $FeCl_3$	53,8	34,6	21,3	16,3
Spez. Gew.	1,45	1,26	1,16	1,11

Die Handelssorten enthalten nicht selten ziemlich viel Arsenchlorid und Eisensulfat. Es wird ferner ein „salpetersäurefreies“ und ein „salpetersäurehaltiges“ Präparat in den Handel gebracht.

Prüfung[1]).

Basisches Salz und andere in Wasser schwer lösliche Verunreinigungen. 10 g Eisenchlorid sollen sich in 10 ccm Wasser vollständig und klar lösen.

Salzsäure und Chlor. Bringt man einige Kubikzentimeter Eisenchloridlösung (1:1) auf ein Uhrglas und hält darüber einen mit Ammoniaklösung befeuchteten Glasstab, so dürfen sich keine Nebel bilden.

Hält man über die Oeffnung des die Eisenchloridlösung enthaltenden Gefässes ein Stück mit Jodzinkstärkelösung befeuchtetes Papier, so darf dasselbe innerhalb 2 Minuten nicht blau gefärbt werden.

Arsen. Eine Mischung aus 1 ccm Eisenchloridlösung (1:1) und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen.

Eisenoxydulsalz. Versetzt man die wässerige Lösung (1:20) mit 1 ccm Salzsäure (1,124—1,126) und einigen Tropfen Ferrizyanidlösung, so darf keine blaue Färbung eintreten.

Salze der Alkalien, Kalk, Salpetersäure, Kupfer- und Zinksalze. 20 ccm Eisenchloridlösung (1:1) werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 30 ccm Ammoniaklösung (0,96) versetzt und filtriert; das Filtrat soll farblos sein. 50 ccm des Filtrates dürfen nach dem Verdampfen und Glühen nicht mehr als 0,001 g Rückstand hinterlassen. Werden 2 ccm des Filtrates mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt, und wird diese Mischung mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf an der Berührungsfläche der beiden Schichten keine braune Zone entstehen.

Wird der Rest des Filtrates mit Essigsäure angesäuert und mit Kaliumferrozyanidlösung versetzt, so darf nach 2stündigem Stehen Abscheidung eines weissen oder braunroten Niederschlages nicht erfolgen.

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Sulfat. 10 g Eisenchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst. Man versetzt die Lösung mit 25 ccm Ammoniaklösung (0,96) und filtriert. Das Filtrat darf nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Bariumchloridlösung nach 15stündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen.

Ferrobromid.

Eisenbromür, Ferrum bromatum.

I. Wasserfrei, $FeBr_2$.

Wasserfreies Eisenbromür wird gebildet beim Ueberleiten von Brom über vollkommen rostfreien Eisendraht, welcher in einem schwer schmelzbaren Glasrohr zum schwachen Glühen erhitzt ist.

Eigenschaften: Grünlichgelbe, hygroskopische Schuppen.

II. Hydratisch, $FeBr_2 \cdot 6H_2O$.

Zur Darstellung von Ferrobromid löst man Eisenfeile in wässeriger Bromwasserstoffsäure, filtriert von überschüssigem Eisen ab und dampft unter möglichstem Ausschluss der Luft zur Kristallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das Salz aus der heiss konzentrierten Lösung kristallisiert aus.

Eigenschaften: Blassgrüne, zerfliessliche, tafelförmige Kristalle, die in Wasser und in Alkohol löslich sind.

Ferribromid, $FeBr_3$.

Eisenbromid.

1. Man digeriert Eisenfeile mit überschüssigem Brom und Wasser und dampft die erhaltene Lösung ein.

2. Man erhitzt 1 Teil wasserfreies Eisenbromür mit 2 Teilen Brom in einem evakuierten Rohr während 6 Stunden auf 170—180°. Nach Verjagen des überschüssigen Broms durch gelindes Erwärmen verbleibt es in Gestalt von braunen, grünschillernden, hygroskopischen Blättchen.

Eigenschaften: Braunrote, sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Eisenbromidlösung.

Eine wässerige Lösung[1]) lässt sich zweckmässig darstellen, indem man aus 2,7 Teilen Eisenpulver, 50 Teilen Wasser und 5,14 Teilen Brom zunächst eine Eisenbromürlösung darstellt, letztere filtriert, den Rückstand mit etwas Wasser auswäscht und in der mässig warmen Flüssigkeit noch 2,7 Teile Brom auflöst. Die Lösung ist vor Licht zu schützen.

[1]) E. Schmidt, Ausf. Lehrb. der pharm. Chem., 5. Aufl. (1907) I, 839.

Ferrojodid, FeJ_2.

Eisenjodür, Ferrum jodatum.

Zur Darstellung von Ferrojodid wird nach Wanklyn und Carius[1]) Eisenfeile von mittlerer Korngrösse im gut bedeckten Porzellantiegel rasch zum Glühen erhitzt und dabei durch Eintragen kleiner Mengen Jod (welche die Luft verdrängen) möglichst vor Oxydation geschützt. Die Bildung des Ferrojodids findet erst in der Glühhitze statt, weshalb erst nachdem diese erreicht ist, grössere Mengen Jod eingetragen werden. Die geschmolzene Masse wird nun noch so lange erhitzt, bis sich an den Rändern des Tiegeldeckels nur noch wenig Joddampf zeigt. und gut bedeckt erkalten gelassen. Beim Erkalten tritt wenig unterhalb der Glühhitze plötzlich noch einmal eine Joddampfentwicklung auf, offenbar infolge Zersetzung einer bei Glühhitze beständigen höheren Jodverbindung des Eisens.

Eigenschaften: Blättrige, in dünner Schicht rotbraune, in dicker Schicht fast schwarze Masse. Färbt sich an der Luft weissgrau, und zerfliesst allmählich zu einer braunen Flüssigkeit. In Wasser mit grünlicher Farbe leicht löslich. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man das Hydrat $FeJ_2 \cdot 4H_2O$ in Form dunkelbraungrüner Kristalle.

Ferrosulfat, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, Ferrum sulfuricum oxydatum.

Man löst Eisen (Eisenfeile, Eisendraht) in Schwefelsäure, die mit 4—5 Teilen Wasser verdünnt ist, und erhitzt, bis von dem überschüssig vorhandenen Eisen nichts mehr gelöst wird. Die erhaltene, möglichst neutrale Sulfatlösung wird siedend heiss in eine mit Schwefelsäure ausgespülte Schale filtriert und der Kristallisation überlassen. Man trennt durch Dekantieren von der Mutterlauge, spült die Kristalle erst mit Wasser, dann mit Alkohol ab, legt sie auf Filtrierpapier und trocknet möglichst schnell bei etwa 30°. Sind die Kristalle gross, so zerreibt man sie und presst das entstandene Pulver zwischen Filtrierpapier.

Zur Reinigung des technischen Eisenvitriols wird derselbe in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Schwefelsäure angesäuert und mit Eisen oder Schwefeleisen bei Luftabschluss digeriert (Entfernung des Kupfers und Reduktion dreiwertigen Eisens). Darauf wird die Flüssigkeit zur Entfernung von Arsen, Zinn usw. mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nach mehrtägigem Stehen erwärmt und filtriert. Unter Zusatz von etwas Eisen wird schliesslich zur Kristallisation eingedampft; oder man fällt den Eisenvitriol aus seiner Lösung durch Zusatz von Alkohol.

[1]) Ann. **120** (1861) 70.

Ein von Ferrisalz freies, in trockenem Zustande relativ recht beständiges Präparat erhält man, wenn man eine Ferrosulfatlösung mit Alkohol mischt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Man rührt tüchtig um und sammelt das kristallisierte Pulver auf einem Filter und wäscht mit Weingeist. Man trocknet dann so lange an der Luft auf Filtrierpapier, bis der Geruch nach Alkohol verschwunden ist. Das erhaltene bläulichweisse Pulver kann ohne Gefahr der Oxydation einige Zeit an der Luft aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Monokline, schiefe Prismen vom spez. Gew. 1,884. Das völlig oxydfreie Salz ist bläulich und zerfällt in trockener Luft zu einem weissen Pulver von wasserärmerem Salz. Grüne Farbe des Präparates deutet auf einen Gehalt an Ferrisalz; ein solches Präparat zieht Feuchtigkeit an und überzieht sich mit gelbem basischem Ferrisalz.

Beim Erhitzen des Eisenvitriols gehen bei 115° 6 Mol. Kristallwasser fort, während das letzte Molekül noch bei 280° zurückbleibt.

1 Teil Eisenvitriol löst sich

bei	10°	15°	25°	32,5°	46°	60°	84°	90°	100°	
in	1,64	1,43	0,87	0,66	0,44	0,38	0,37	0,27	0,3	Teilen Wasser.

Spezifisches Gewicht von Lösungen verschiedener Konzentration:

Prozentgehalt der Lösung an wasserhaltigem, kristallisiertem Salz	Gewichtsteile wasserfreies Salz, die in 100 Teilen Wasser gelöst sind	Spezifisches Gewicht der Lösung bei 15°
5	2,811	1,0267
10	5,784	1,0537
15	8,934	1,0823
20	12,277	1,1124
25	15,834	1,1430
30	19,622	1,1738
35	23,672	1,2063
40	27,995	1,2391
Mutterlauge	—	1,24

Eine in der Siedehitze gesättigte, schwach angesäuerte Lösung, die unter Bildung einer Salzhaut wasserärmeres Salz ausscheidet, hat das spez. Gew. 1,36.

Die wässerige Lösung bildet beim Stehen an der Luft einen gelben Bodensatz von basischem Ferrisulfat.

Prüfung[1]).

In Wasser unlösliche Verunreinigungen. Die mit ausgekochtem und wieder abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung (1 : 20) sei klar und von grünlichblauer Farbe.

Alkalien. Die Lösung von 5 g Ferrosulfat in 100 ccm Wasser wird mit 5 ccm Salpetersäure (1,3) versetzt und noch einige Minuten lang gekocht. Man fügt 15 ccm Ammoniaklösung (0,96) zu und filtriert.

Kupfer und Zink. Die Lösung von 2 g Ferrosulfat in 50 ccm Wasser wird mit 3 ccm Salpetersäure (1,3) unter Kochen oxydiert, mit 8 ccm Ammoniaklösung (0,96) versetzt und filtriert.

a) 15 ccm des Filtrates sollen nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium keine Veränderung erleiden.
b) Man säuert 20 ccm des Filtrates mit Essigsäure an und versetzt mit Kaliumferrozyanidlösung. Die Flüssigkeit bleibt unverändert.

Ferroammoniumsulfat, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Mohrsches Salz, Ferro-Ammonium sulfuricum cryst.

Man löst nach Mohr[2]) 139 Teile reinen, hellblauen Eisenvitriol und 66 Teile reines Ammoniumsulfat einzeln in möglichst wenig Wasser, erwärmt die Lösungen auf 60—70° und vereint sie in einer Porzellanschale, in der man, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, bis zum Erkalten ständig umrührt. Das erhaltene hellblaue Kristallmehl wird am nächsten Tag abgesaugt, zentrifugiert oder zwischen Filtrierpapier abgepresst und an einem nicht zu warmen Ort getrocknet, bis das Pulver an der Glaswandung des Gefässes durchaus nicht mehr anhaftet.

Eigenschaften: Wasserhelle Kristalle vom spez. Gew. 1,886, die sich unverändert aufbewahren lassen. Etwas unterhalb 100° geben sie ihr Wasser ab.

100 Teile Wasser lösen nach Tobler

bei	0°	12°	20°	30°	36°	45°	55°	60°
	12,2	17,5	21,6	28,1	31,8	36,2	40,3	44,6
			65°	75°				
			49,8	56,7 Teile wasserfreies Salz.				

Prüfung[3]).

Die Lösung von 1 g gepulvertem Salz in 20 ccm ausgekochtem Wasser darf sich nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure (1,124—1,126) und einigen Tropfen Kaliumrhodanidlösung nicht sofort rot färben.

---

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) Lehrbuch der Titriermethode.

[3]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Salze der Alkalien, Kupfer und Zink. Die Lösung von 5 g Ferrosulfat in 50 ccm Wasser wird mit 5 ccm Salpetersäure (1,3) versetzt, einige Minuten lang gekocht und nach Zusatz von 15 ccm Ammoniaklösung (0,96) filtriert; das Filtrat soll farblos sein. 60 ccm des Filtrates dürfen nach dem Eindampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Wird der Rest des Filtrates mit Essigsäure angesäuert und mit Kaliumferrozyanidlösung versetzt, so darf nach 2stündigem Stehen Abscheidung eines weissen oder braunroten Niederschlages nicht erfolgen.

Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$.

Schwefelsaures Eisenoxyd.

Zur Darstellung von Ferrisulfat versetzt man eine wässerige Lösung von Ferrosulfat mit Schwefelsäure und Salpetersäure, kocht die Flüssigkeit, entfernt durch wiederholtes Abdampfen und Wiederauflösen die Salpetersäure und entwässert den braunen, sirupartigen Rückstand.

Eigenschaften: Weisses Pulver, das beim Liegen an der Luft langsam zu einer braunen Flüssigkeit zerfliesst, obwohl es in Wasser nur wenig löslich ist. Ganz unlöslich in konzentrierter Schwefelsäure.

Ferriammoniumsulfat, $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$.

Eisenammoniakalaun, Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum.

Man mischt die Lösungen molekularer Mengen von Ferrisulfat und Ammoniumsulfat und lässt den Alaun an einem kühlen Ort auskristallisieren.

Eigenschaften: Das Salz bildet in reinem Zustande fast farblose Oktaeder. Beim Stehen an der Luft wird es oberflächlich gelbbraun. Es löst sich bei 15° in 3 Teilen Wasser.

Prüfung[1]).

Eisenoxydulsalz. Versetzt man die Lösung von 1 g Ferriammoniumsulfat in 20 ccm Wasser mit 1 ccm Salzsäure (1,124—1,126) und 1 Tropfen frisch bereitete Kaliumferrizyanidlösung, so darf weder Grün- noch Blaufärbung eintreten.

Chlorid. 30 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) dürfen nach Zusatz von 3 ccm Salpetersäure (1,150—1,152) durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Zink und Kupfer. Die Lösung von 2 g Ferriammoniumsulfat in 50 ccm Wasser wird mit 10 ccm Ammoniaklösung (0,96) versetzt und filtriert. Das Filtrat sei farblos.

---

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

a) 20 ccm des Filtrates sollen durch Schwefelammonium keine Veränderung erleiden.
b) 20 ccm des Filtrates werden mit Essigsäure angesäuert und mit Kaliumferrozyanidlösung versetzt; die Flüssigkeit bleibe unverändert.

Alkalien. Die Lösung von 5 g Ferriammoniumsulfat in 100 ccm Wasser wird mit 15 ccm Ammoniaklösung (0,96) versetzt und filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Abdampfrückstand geglüht. Der Glührückstand soll nicht mehr als höchstens 0,002 g betragen.

Ferrophosphat, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Die Darstellung von Ferrophosphat geschieht nach Evans [1]) zweckmässig in folgender Weise: Man löst 8 Teile Ferrosulfat in 150 Teilen Wasser und versetzt die Lösung mit einer solchen von 10 Teilen Natriumphosphat und 2 Teilen Natriumazetat. Die Mischung lässt man in einer gut verschliessbaren Flasche, welche davon vollständig angefüllt ist, 2—4 Tage an einem dunklen Ort stehen, giesst dann die klare überstehende Lösung ab, füllt wieder mit Wasser an und lässt noch 12 Stunden lang stehen. Dann saugt man den Niederschlag ab, presst ihn gut aus und trocknet ihn in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre bei 40°. Es empfiehlt sich, bei den genannten Operationen nur ausgekochtes destilliertes Wasser zu verwenden.

Die Aufbewahrung des Salzes geschieht in gut verschlossenen Gefässen an einem dunklen Ort.

Eigenschaften: Fast farblose Kriställchen. Unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. Wird an der Luft rasch blaugrau infolge Bildung von Ferroferriphosphat.

Ferriphosphat, $FePO_4 \cdot 4H_2O$.

Ferrum phosphoricum.

Ferriphosphat erhält man als gelblichweissen Niederschlag, wenn man die berechnete Menge Natriumphosphat zu einer möglichst neutralen oder essigsauren Ferrisalzlösung hinzusetzt. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit nicht zu viel Wasser aus und trocknet bei 30—40°.

Eigenschaften: Gelblichweisses Pulver; unlöslich in Wasser, Essigsäure und verdünnter Phosphorsäure.

---

[1]) Pharm. J. [4] 4, 141; C.-B. **1897**, I, 580.

Ferrozyanwasserstoffsäure, $H_4Fe[CN]_6$.

Acidum ferrohydrocyanicum.

Man[1]) versetzt 42 g Ferrozyankalium in 350 ccm Wasser mit 120 g konzentrierter Salzsäure. Etwa ausfallendes Chlorkalium wird wieder mit etwas Wasser gelöst. Gibt man ungefähr soviel Aether zu als Ferrozyankalium angewandt wurde, so scheidet sich nach mehreren Stunden Ferrozyanwasserstoffsäure in glänzenden Täfelchen aus. Man saugt ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure, der man etwas Aether zusetzt. Zur Entfernung etwa vorhandenen Chlorkaliums löst man dann in 50 g absolutem Alkohol, filtriert und fällt wieder mit der gleichen Menge Aether wie oben. Nach raschem Absaugen und Waschen mit Aether wird das Produkt, welches nach Baeyer und Villiger[2]) eine Verbindung von Aether und Ferrozyanwasserstoffsäure darstellt, in einem Rundkolben, der in einem doppelt durchbohrten Gummistopfen ein Zu- und Ableitungsrohr für reines trockenes Wasserstoffgas trägt, bei 80 bis 90° erhitzt, wodurch nach etwa einer Stunde der Aether entfernt ist.

Zur Gewinnung eines absolut reinen kalifreien Präparates wiederholt man nach Browning das Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether und Trocknen 5mal, bis das Kalium spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Eigenschaften: Weisses, kristallinisches Pulver, das beim Liegen an der Luft rasch blau wird. Löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Hält sich beim Erhitzen unter Luftabschluss bis 100° unverändert, zerfällt aber oberhalb dieser Temperatur in Blausäure und graugelbes Ferrozyanid, welches bei weiterem Erhitzen oft unter Feuererscheinung in eine schwarze, Kohlenstoff, Eisen und Stickstoff enthaltende Substanz umgewandelt wird. Bei längerem Erhitzen auf 100° an der Luft zersetzt sich Ferrozyanwasserstoffsäure vollständig unter Hinterlassung von Ferrioxyd.

Ferrizyanwasserstoffsäure, $H_3Fe(CN)_6$.

Acidum ferrihydrocyanicum.

Man versetzt nach Saofařik[3]) eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Ferrizyankalium allmählich mit dem 2—3fachen Volumen reiner rauchender Salzsäure. Nach einiger Zeit setzt sich eine Masse dünner, glänzender Kristallnadeln ab, welche man durch Dekantieren

[1]) H. u. W. Biltz, Uebungsbeispiele **1920**, S. 141; K. C. Browning, J. Chem. Soc. **77** (1900) 1233; Ann. **87** (1853) 127.

[2]) Ber. **34** (1901) 2687.

[3]) J. prakt. Chem. **90** (1863) 18.

von der Flüssigkeit möglichst befreit, auf einem Tonteller trocknet und dann in einem Exsikkator über Aetzkalk aufbewahrt, bis die Salzsäure entfernt ist.

Eigenschaften: Braune feine Kristallnadeln von lebhaftem Glanze, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Ferrizyanwasserstoff ist leicht zersetzlich und nimmt an der Luft eine bläuliche Färbung an.

Nickel, Ni.

Nickel ist ein grosstechnisch dargestelltes Metall, dessen Darstellung im Laboratorium in der Regel nur ausgeführt wird, wenn eine besondere Form des Metalles gewünscht wird.

Darstellung von feinverteiltem Nickel für Reduktionskatalysen nach Sabatier.

Das für die Hydrierungen nach Sabatier notwendige feinverteilte Nickel wird am besten durch Reduktion des Oxydes im Wasserstoffstrom dargestellt. Da es keine Spur Halogen oder Schwefel enthalten darf, gewinnt man das Oxyd durch Glühen des reinen Nitrates im Nickeltiegel. Der verwendete Wasserstoff muss ebenfalls absolut rein sein; man wäscht ihn mit konzentrierter Kaliumpermanganatlösung, leitet ihn dann durch konzentrierte Schwefelsäure und über glühendes Kupfer. Die Reduktion des Oxydes muss bei möglichst niedriger Temperatur (300—400°) vorgenommen werden; sie wird so lange fortgesetzt, bis kein Wasserdampf mehr entweicht. Das Metall ist sorgfältig vor Spuren von Luft zu schützen, da es durch diese rasch unwirksam gemacht wird. Man führt deshalb die Reduktion gleich in der Röhre aus, in welcher nachher die Hydrierung vorgenommen werden soll und hält die Substanz immer unter Wasserstoffdruck.

Eigenschaften: Nickel ist in kompaktem Zustande ein stark glänzendes Metall von silberweisser Farbe mit einem Stich ins Stahlgraue. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 8,279 und 8,90, je nach der Darstellungs- und Bearbeitungsweise. Das Metall ist hart, sehr politurfähig und völlig duktil. Schmelzpunkt 1470°. An der Luft läuft Nickel langsam an und wird blassgelb. Längere Zeit mit Wasser und Luft in Berührung, überzieht es sich infolge von Oxydation mit einer grünen Schicht. Es ist löslich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Nickeloxydul, NiO.

Nickeloxyd.

Das Nickeloxyd des Handels enthält in der Regel Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Kalzium-, Magnesiumoxyd, Kieselsäure und Kohlensäure. Um es von diesen Verunreinigungen zu befreien, kann man nach Zimmermann[1]) folgendermassen verfahren:

Man löst das Nickeloxyd in konzentrierter Salzsäure und dampft die Flüssigkeit zur Trockene ab. Der Rückstand wird wiederholt mit Salzsäure abgeraucht, dann mit Wasser aufgenommen. Die entstandene Lösung wird von der unlöslich zurückbleibenden Kieselsäure abfiltriert, hierauf mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Kupfersulfidniederschlag wiederum zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, der ausgeschiedene Schwefel durch Filtration aus der schwach sauren Flüssigkeit entfernt, dieselbe mit Natriumkarbonat versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht und letzterer durch überschüssige verdünnte Essigsäure wieder aufgelöst. Diese Lösung wird dann lange Zeit auf dem Wasserbade mit Kaliumnitrit digeriert, wodurch alles Kobalt entfernt wird. Das Filtrat vom Kaliumkobaltinitrit digeriert man 1 Tag lang mit Bromwasser im Ueberschuss, filtriert das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat (das etwas Nickel enthält) ab und dampft wiederum zur Trockene. Der Rückstand wird neuerdings gelöst. Die entstandene Lösung behandelt man in der Weise mit geschlämmtem Quecksilberoxyd, dass man zu der kalten Flüssigkeit so lange Quecksilberoxyd zusetzt, bis sich der Niederschlag grünlich färbt, was ein Zeichen dafür ist, dass das Eisen vollständig gefällt ist und Nickel als Hydroxydul sich auszuscheiden beginnt. Aus dem Filtrat von diesem Niederschlag wird nun alles Nickel durch weiteren Zusatz von geschlämmtem Quecksilberoxyd unter Zusatz von Chlornatrium in der Siedehitze als apfelgrünes Nickelhydroxydul ausgefällt. Man wäscht mit heissem Wasser vollständig aus und glüht die Substanz stark an der Luft zur Entfernung des Quecksilbers. Zur Beseitigung geringer Mengen Nickeloxyd glüht man das Produkt noch im Kohlensäurestrom bis zur Gewichtskonstanz.

Eigenschaften: Olivgrünes Pulver, das sich beim Erhitzen tief gelb färbt. Leicht löslich in Salzsäure beim Erwärmen, schwer löslich in Schwefelsäure.

---

[1]) Ann. **232** (1886) 341.

Nickelhydroxydul, $Ni(OH)_2$.

Nickelohydroxyd.

Alkali- und säurefreies Nickelhydroxydul erhält man nach Teichmann[1]), wenn man Nickelnitrat in der Kälte mit karbonatfreier Natronlauge fällt, den Niederschlag mit kaltem Wasser, dann mit kaltem, sehr verdünntem wässerigen Ammoniak und schliesslich mit heissem Wasser vollständig auswäscht. (Aus Nickelsulfat und -chlorid erhält man durch Fällen mit Lauge ein Produkt, welches hartnäckig kleine Mengen des Salzes der entsprechenden Säure zurückhält.)

Nach Bonsdorff[2]) erhält man ein ganz reines Produkt durch Zersetzen von Nickelammoniumnitrat mittels Natronlauge und darauffolgendes sorgfältiges Auswaschen.

Eigenschaften: Grünes Pulver, sehr wenig löslich in Wasser. Verliert beim Kochen mit Wasser kein Hydratwasser, wohl aber bei stärkerem trockenen Erhitzen.

Nickelnitrat, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Nickelonitrat.

Nickelonitrat erhält man durch Sättigen von Salpetersäure mit Nickeloxydul oder -karbonat, Eindampfen und Abkühlen der Lösung.

Eigenschaften: Smaragdgrüne Kristalle, die je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft schwach verwittern oder rasch zerfliessen. Beim Erhitzen schmilzt das Salz im Kristallwasser; die Flüssigkeit gibt unter Kochen 3 Mol. Wasser, später auch Salpetersäure ab.

Löslichkeit nach Funk[3]):

Temperatur °	% der Lösung an $Ni(NO_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Ni(NO_3)_2$.
— 21	39,94	15,27
— 12,5	41,59	14,26
— 10	42,11	13,96
— 6	43,00	13,46
± 0	44,32	12,75
+ 20	49,06	10,54
+ 41	55,22	8,23
+ 56,7	62,76	6,00

[1]) Ann. **156** (1870) 17.

[2]) Z. anorg. Chem. **41** (1904) 136.

[3]) Z. anal. Chem. **28** (1889) 469.

Spezifisches Gewicht der Lösungen verschiedenen Gehaltes:

Gehalt:	5	10	15	20	25	30	35	40 % $Ni(NO_3)_2$.
Spez. Gew.:	1,0463	1,0903	1,1375	1,1935	1,2534	1,3193	1,3896	1,4667

Das Salz löst sich auch in Alkohol.

Nickelchlorür, $NiCl_2$.

Nickelochlorid.

I. Wasserfrei.

Anhydrisches reines Nickelchlorür lässt sich nach Sörensen [1]) leicht erhalten durch einfaches Erhitzen von Nickelchlorür-Ammoniak (s. dort) bis etwa zur Glühhitze. Man erhitzt die Substanz in einer Porzellanschale erst schwach auf dem Sandbade, später stärker über offenem Feuer und setzt das Erwärmen noch 5—10 Minuten fort, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Das wasserfreie Nickelchlorür bleibt als gelbes Pulver zurück. Es enthält ev. nur eine kleine Menge metallisches Nickel und Nickeloxydul.

Eigenschaften: Gelbes Pulver, das beim Erhitzen im Vakuum unverändert sublimiert. Löslich in Wasser, Alkohol und Glykol.

II. Wasserhaltig, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.

Nickelchlorür kristallisiert aus seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur immer als Hexahydrat aus. Es wird erhalten durch Auflösen von Nickeloxydul, Nickelhydroxydul oder Nickelkarbonat in Salzsäure bis zur Sättigung.

Eigenschaften: Körnige, grasgrün gefärbte Kristalle, welche an der Luft je nach dem Feuchtigkeitsgrade zerfliessen oder schwach verwittern. Das Salz löst sich in $1^1/_2$—2 Teilen kalten Wassers; auch in Alkohol löslich.

Nickelchlorür-Ammoniak, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$.

Hexamminnickelochlorid.

Zur Darstellung von reinem Nickelchlorür-Ammoniak kann man von unreinem Nickel ausgehen. Man löst nach Sörensen [2]) das Metall in Salpetersäure, verdampft den Ueberschuss der Säure, nimmt den Rückstand mit möglichst wenig Wasser auf, versetzt die Lösung mit

[1]) Z. anorg. Chem. 5 (1894) 364.

[2]) Z. anorg. Chem. 5 (1894) 363.

so viel konzentriertem Ammoniakwasser, dass das erst ausgeschiedene Nickelhydroxydul durch Erwärmen ganz oder doch fast ganz aufgelöst wird und filtriert. Wenn der abfiltrierte Niederschlag noch eine nennenswerte Menge Nickelhydroxydul enthält, wird er in möglichst wenig starker Salzsäure gelöst, die Lösung wie früher mit konzentriertem Ammoniakwasser behandelt, gekocht und filtriert. Der Rückstand besteht aus Ferrihydroxyd und Aluminiumhydroxyd; ausserdem enthält er Hydroxyde von Nickel und Kobalt, Spuren von Mangan und Spuren von Blei. Zu den vereinigten ammoniakalischen Filtraten setzt man 25 ccm einer bei 20—30° gesättigten und filtrierten Lösung von Salmiak in Ammoniakwasser, worauf 1 Stunde lang Luft durch die Lösung gesaugt wird. Dann setzt man von der ammoniakalischen Salmiaklösung hinzu, solange dadurch ein Niederschlag erzeugt wird, rührt gut um und kann nun gleich filtrieren. (Ein letzter Rest des Salzes kann gewöhnlich durch Zusatz von festem, durch Umkristallisieren aus Ammoniakwasser gereinigtem Salmiak ausgeschieden werden.) Den Niederschlag wäscht man 2—3mal mit einer Mischung gleicher Teile der ammoniakalischen Salmiaklösung und konzentrierten Ammoniakwassers, danach 3—4mal mit konzentriertem Ammoniakwasser, dann mit einem Gemisch von Weingeist und konzentriertem Ammoniakwasser und zuletzt mit reinem Weingeist. Das Salz kann im Wasserdampftrockenschrank vorsichtig getrocknet werden; die Ausbeute ist 28—30 g für je 10 g Nickel.

Ehe man das trockene Salz umkristallisiert, wird es am besten 1—2 Tage in einer Schale unter öfterem Umrühren der Luft ausgesetzt; dadurch wird ein wenig Nickelsalz zersetzt und das gesamte vorhandene Kobalt oxydiert. Man löst nun das Salz in einem Kolben in 100—125 ccm warmem, 3proz. Ammoniakwasser auf, filtriert von einer Spur Nickelhydroxyd, von den ausgeschiedenen Kobaltoxyden und Spuren Manganoxyden ab, setzt 25 ccm ammoniakalische Salmiaklösung hinzu, oxydiert eine Stunde lang durch einen Luftstrom und verfährt dann ganz wie bei der ersten Ausscheidung des Salzes. Ausbeute an gereinigtem Salz ca. 26 g (72% der Theorie) aus 10 g Nickel.

Statt von metallischem Nickel kann man natürlich ebensogut von technischem Nickelsulfat oder Nickelammoniumsulfat ausgehen.

Eigenschaften: Hellblaues Kristallpulver, das in gutverschlossenen Gefässen haltbar ist. An trockener Luft zerfällt das Salz unter Verlust von Ammoniak. In kaltem Wasser ist es unzersetzt löslich; beim Kochen entwickelt die Lösung Ammoniak unter Abscheidung von Nickelhydroxydul.

Nickelsulfid, NiS.

I. Gewöhnliches Nickelsulfid.

Wasserfreies Nickelsulfid erhält man, wenn man Nickelpulver mit Schwefelblumen mischt und das Gemenge erhitzt. Die Vereinigung erfolgt wenig oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels und zwar sehr lebhaft und unter starker Feuererscheinung.

Wasserhaltiges Nickelsulfid entsteht beim Fällen einer Nickelsalzlösung mit Ammoniumsulfid; oder bei längerem Sieden einer neutralen Nickelsalzlösung mit einer Lösung von Natriumthiosulfat, besonders schnell in verschlossenen Röhren bei 120°.

Eigenschaften: Das durch direkte Vereinigung der Elemente gewonnene Nickelsulfid bildet eine speisgelb gefärbte, spröde Masse von unebenem Bruch.

Das auf nassem Weg bereitete Sulfid stellt nach dem Trocknen ein braunschwarzes, in feinster Verteilung grünliches Pulver dar. In feuchtem Zustande oxydiert es sich ziemlich rasch an der Luft zu grünem, basischem Sulfat.

II. Kolloides Nickelsulfid.

Fügt man nach Müller und Artmann[1]) zu 40 ccm einer 0,06proz. Lösung von kristallisiertem Nickelnitrat in Wasser 5 ccm gelbes Schwefelammonium, so färbt sich die Flüssigkeit erst dunkelbraun, ohne Nickelsulfid ausfallen zu lassen; nach 24 Stunden hat sich aber alles Nickelsulfid als schwarzer Niederschlag abgeschieden. Nimmt man dagegen Glyzerin als Medium, so fallen auch nach mehrwöchentlichem Stehen keinerlei sichtbare feste Teilchen aus.

Nickelsulfat, $NiSO_4$.

Nickelsulfat ist neben dem Nitrat das gewöhnlichste technische Nickelsalz.

Darstellung von reinem Nickelsulfat aus käuflichem Nickelmetall.

Um aus käuflichem Nickel direkt reines Sulfat zu erhalten, löst man nach Terreil[2]) das Metall in der 7—8fachen Menge Königswasser, dampft zur Trockene und zieht mit Wasser aus, wobei Ferriarsenat ungelöst bleibt. Man filtriert vom Rückstand ab und digeriert das Filtrat mit metallischem Eisen, auf dem sich das vorhandene Kupfer

[1]) Chem. Ztg. **40** (1904) 124.

[2]) Compt. rend. **79** (1874) 1495; J.-B. **1874,** 271.

sofort vollständig niederschlägt. Das gelöste Eisen wird durch Chlor oder Salpetersäure oxydiert und die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Man dampft, um die Salzsäure zu vertreiben, zur Trockene, nimmt mit Wasser auf und fällt mit Bariumkarbonat, wodurch Eisen und etwa noch vorhandenes Arsen quantitativ entfernt wird. Das Filtrat enthält nun reines Nickelsulfat, welches durch Eindampfen und Umkristallisieren vollständig rein erhalten wird.

Eigenschaften: Wasserfreies Nickelsulfat, das durch gelindes Glühen der Hydrate erhalten wird, bildet eine hellgelbe Masse, die sich an feuchter Luft infolge der Aufnahme von Wasser grün färbt. 100 Teile Wasser lösen bei

2°	16°	20°	23°	31°	41°	50°	53°	60°	70°	
30,4	37,4	39,7	41,0	45,3	49,1	52,0	54,4	57,2	61,9	Teile wasserfreies Salz.

Aus der wässerigen Lösung kristallisieren je nach den Umständen verschiedene Hydrate:

a) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallisiert zwischen 15 und 20°. Dunkelsmaragdgrüne, rhombisch-hemiedrische Kristalle vom spez. Gew. 1,931.

b) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ kristallisiert zwischen 30 und 40° in Form quadratischer Kristalle. Dasselbe Hydrat

c) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ kristallisiert bei 50—70° in Form monokliner Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur bald undurchsichtig werden.

Nickelammoniumsulfat, $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Zur Darstellung von reinem Nickelammoniumsulfat aus technischem Nickel (oder unreinem Nickelsulfat) verfährt man nach Sörensen[1]) folgendermassen: 100—125 g fein gepulvertes Ammoniumkarbonat, 60 g Natriumphosphat und 10 g Salmiak werden mit ca. 300 ccm Wasser von 40—50° stark geschüttelt. Hierbei lösen sich die Salze zum grössten Teil, und die Flüssigkeit kühlt sich auf Zimmertemperatur ab, worauf sie mit Kohlensäure gesättigt wird. Zu der so vorbereiteten Lösung wird eine Lösung von Nickelnitrat gefügt, die man erhält, wenn man 10 g Nickel in Salpetersäure löst, die überschüssige Säure verjagt und den Rückstand mit Wasser aufnimmt. Die Flüssigkeit wird nun langsam zum Kochen erwärmt. Dabei löst sich der anfangs gebildete Niederschlag fast ganz auf; sollte das nicht der Fall sein, so setzt man Ammoniakwasser tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit fast klar ist. Man kocht nun $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, wodurch das Kobalt als Ammoniumkobaltphosphat abgeschieden wird, während das Nickel gelöst bleibt. In diesem Punkt liegt die Schwierigkeit des Verfahrens. Kocht man

[1]) Z. anorg. Chem. 5 (1894) 361.



nämlich nicht lange genug, so scheidet sich nicht alles Kobalt ab; kocht man zu lange, so wird zugleich etwas Nickel gefällt.

Nach dem Kochen lässt man das Ganze eine Stunde stehen und filtriert dann. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure (1:1), etwa 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure entsprechend, übersättigt und auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Schon in der Wärme scheidet sich Nickelammoniumsulfat ab, und durch Abkühlen wird die Fällung fast vollständig. (Ist die Abscheidung des Ammoniumkobaltphosphates nicht vollständig gewesen, so wird die Mutterlauge jetzt einen rötlichen Ton haben.) Die Mutterlauge wird abgegossen, und die Kristalle werden mehrmals auf dem Filter mit Wasser gewaschen.

Die noch feuchte Kristallmasse kristallisiert man aus möglichst wenig kochendem Wasser um. Die Ausscheidung beginnt aufs neue nach Zusatz von 100 ccm gesättigter Ammonsulfatlösung, die man mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt hat. Nach dem Abkühlen wird filtriert; die Kristalle werden mehrere Male mit Wasser und zuletzt mit Weingeist säurefrei gewaschen. Ausbeute: 48—50 g (d. i. 80% der Theorie).

Eigenschaften: Blaugrüne Kristalle, isomorph mit der entsprechenden Kobalt- und Magnesiumverbindung. 100 Teile Wasser lösen bei

15°	10°	16°	20°	30°	40°	50°	59°	68°	85°	
1,8	3,2	5,8	5,9	8,3	11,5	14,4	16,7	18,8	28,6	Teile des wasserfreien Salzes.

Fast ganz unlöslich in einer kalt gesättigten Lösung von Ammonsulfat. Das Salz gibt beim Erhitzen sein Wasser ab, ohne vorher zu schmelzen.

Nickelkarbonyl, $Ni(CO)_4$.

Nickelkohlenoxyd.

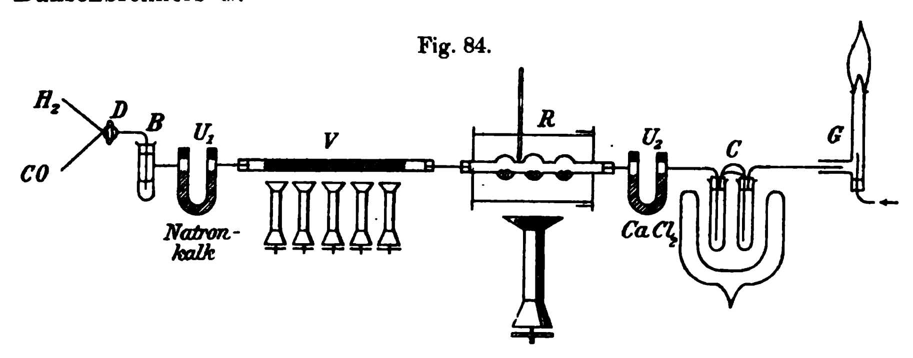
1. Die Darstellung des Nickeltetrakarbonyls geschieht nach einer Privatmitteilung folgendermassen:

I. Apparatur.

„D" ist (Fig. 84) ein Dreiweghahn, der einerseits mit einem Wasserstoffkippapparat (bzw. Wasserstoffbombe), andererseits mit einem mit Kohlenoxyd gefüllten Gasometer von ca. 50 Liter Inhalt verbunden ist. Das dritte Rohrstück des Dreiweghahnes steht mit dem Blasenzähler B in Verbindung. Nun folgt ein U-Rohr U_1, gefüllt mit Natronkalk (zur Absorption der geringen Mengen von Kohlensäure, welche noch im Kohlenoxyd vorhanden sind). Im darauffolgenden, während des ganzen Versuches zur hellen Rotglut erhitzten mit blanken Kupferdrahtnetzspiralen

beschickten Verbrennungsrohre V von 50 cm Länge soll das Kohlenoxyd von jeder Spur Sauerstoff befreit werden. Das Reaktionsgefäss R, welches aus einem dreifachen Kugelrohr besteht, ist mit einem Blechmantel allseitig umgeben, um eine konstante Temperatur zu erzielen. Es kann mit einem starken Teclubrenner mit Schlitzaufsatz versehen geheizt werden. Bevor die Gase kondensiert werden, streichen sie nun noch zur Trocknung durch ein mit Chlorkalzium gefülltes Rohr U_2. Die Kondensationsgefässe tauchen in eine Aether-Kohlensäurekältemischung (in einem Dewargefäss befindlich). Die nicht kondensierten Gase (stark giftig!) leitet man zur Vernichtung in die Luftzufuhr eines brennenden Bunsenbrenners G.

Fig. 84.



II. Darstellung der Ausgangsmaterialien.

a) Das Kohlenoxyd.

In einem 1 Liter-Rundkolben mit Tropftrichter und Gasentbindungsrohr erwärmt man konzentrierte Schwefelsäure (etwa 300 ccm) und lässt langsam 100 ccm technische Ameisensäure (85%) zufliessen. Sobald die Luft einigermassen verdrängt ist, fängt man im Gasometer auf. Die angegebenen Mengen Substanz geben etwa 50 Liter Kohlenoxyd.

b) Das Nickel.

Man gibt in das Reaktionsgefäss R 20 g Nickeloxalat, das man sich leicht durch Fällen einer gesättigten Nickelsulfatlösung mit Natriumoxalat herstellt. Direkt hinter das Reaktionsgefäss (also nach Entfernung von U_2, C usw.) schaltet man eine eisgekühlte Vorlage an und schickt nun durch den ganzen Apparat einen mässigen Wasserstoffstrom. Ist sämtliche Luft aus dem Apparat verdrängt, so erhitzt man die Kupferspiralen in V zur hellen Rotglut und beginnt R auf 350—380° zu erhitzen. Dies geschieht so lange bis in dem vorgelegten Absorptionsgefäss sich kein Wasser mehr kondensiert, was nach $^1/_2$—1 Stunde der Fall sein dürfte. Auf diese Weise erhält man sehr gut reagierendes, oxydfreies Nickel.

Man gehe mit der Reduktionstemperatur nicht über 400° und nicht unter 340°. Es ist nicht zutreffend, wie manche Angaben lauten, dass man bei Temperaturen unter 300° geeignetes, oxydfreies Nickel erhält. Andererseits verliert das Nickel bei Temperaturen über 400° einen grossen Teil seiner Reaktionsfähigkeit. Nach Beendigung der Reduktion lässt man das Reaktionsgefäss R im Wasserstoffstrom abkühlen.

III. Das Nickeltetrakarbonyl[1]).

Sobald nach der Bereitung des Nickels das Reaktionsgefäss R eine Temperatur von 60° erreicht hat, beginnt man den Wasserstoff im Apparat durch Kohlenoxyd zu verdrängen. Inzwischen hat man das hinter R geschaltete provisorische Kondensationsgefäss durch die in der Abbildung gezeichnete Apparatur (U_2, C, G) ersetzt. Sobald die ersten Blasen Kohlenoxyd das Nickel erreichen, beginnt die Bildung des Karbonyls, welches alsbald als farblose Kristalle die Wandungen des Reaktionsgefässes bedeckt. Das in den Bunsenbrenner entweichende Kohlenoxyd, welches immer noch geringe Mengen von Karbonyl mitträgt, bringt infolge der Nickelabscheidung die Flamme mehr oder weniger zum glänzenden Leuchten. Man erhält hierdurch ein Mass für die nicht kondensierten Anteile Karbonyl.

Die besten Ausbeuten werden erzielt, wenn man etwa 2—3 Blasen Kohlenoxyd in der Minute in den Apparat eintreten lässt.

2. Darstellung von Nickelkarbonyl nach H. Bunte[2]):

In dem in Fig. 85 dargestellten Apparat ist das U-Rohr A mit frisch reduziertem Nickel gefüllt. Das U-Rohr befindet sich in dem Wasserbade B und ist durch einfach durchbohrte Gummistopfen verschlossen, von denen der eine ein T-Stück C, der andere ein einfaches Gasableitungsrohr F trägt. Die beiden Zweige des T-Stückes tragen je einen Hahn (am besten Dreiweghahn) J und K. Der eine Zweig des T-Stückes ist mit einem konstanten Wasserstoffapparat unter Zwischenschaltung einer mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche, der andere mit einem mit Kohlenoxyd gefüllten Behälter (Gasometer) verbunden. Zwischen Kohlensäurebehälter und T-Stück ist ein geräumiges Schlangenrohr D und ein U-Rohr E, von denen D eine stark alkalische (1 Teil Kaliumhydroxyd und 2 Teile Wasser) Lösung von Pyrogallol (zur Absorption von Sauerstoff), E scharf entwässertes Chlorkalzium oder mit frischer konzentrierter Schwefelsäure getränkte Bimsstücke enthält. Das Gasableitungsrohr F ist durch einen kurzen Gummischlauch mit dem dünnwandigen Glasröhrchen G verbunden; letzteres steht seiner-

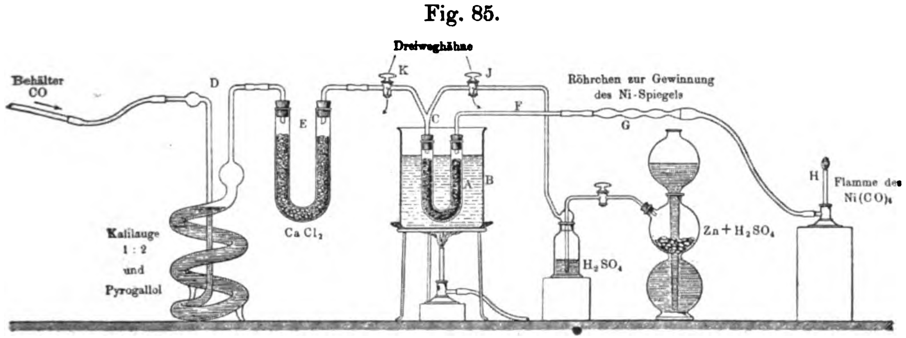
[1]) S. a. L. Mond und R. Nasini, Z. phys. Chem. 8 (1891) 150.

[2]) Heumann-Kühling, Anleit. z. Experimentieren, 3. Aufl. 1904, S. 738.

seits mit einem einfachen undurchlochten Brenner H in Verbindung, an dessen Stelle auch ein knieförmig gebogenes Glasrohr treten kann. Die Brenneröffnung bzw. die Mündung des Glasrohrs muss ziemlich weit sein, damit die Flamme des Kohlenoxydes bzw. Nickelkohlenoxydes nicht ausgeblasen wird.

Das zum Füllen des U-Rohres dienende Nickel stellt man am besten aus Nickeloxalat dar, welches man im Wasserstoffstrom reduziert. Die hiebei anzuwendende Temperatur darf 400° keinesfalls übersteigen; am besten reduziert man bei möglichst niederer Temperatur (250—300°). Wenn die Wasserentwicklung aufgehört hat, lässt man im Wasserstoffstrom erkalten und bringt dann das Metallpulver in das U-Rohr A.

Fig. 85.



Heumann-Kühling, Anleit. zum Experim., 3. Aufl. (1904) S. 738.

Das zum Füllen des Gasometers dienende Kohlenoxyd stellt man sich aus Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure dar, indem man es zwei Waschflaschen mit konzentrierter Kalilauge passieren lässt, bevor man es in den Gasometer eintreten lässt.

Die Bildung des Nickelkohlenoxydes aus seinen Komponenten geht leicht bei Temperaturen von 80—100° vor sich. Wichtig zum Gelingen des Versuches ist es, dass vor der Einwirkung des Kohlenoxydes die Luft vollständig verdrängt und das angewendete Kohlenoxyd frei von Sauerstoff und Wasserdampf ist. Man leite deshalb, während der nach dem Kohlenoxydbehälter führende Dreiweghahn K geschlossen ist, einen Wasserstoffstrom durch C, A, F, G und H. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Wasserstoff luftfrei geworden ist, dreht man unter fortgesetztem Durchleiten von Wasserstoff den Hahn K so, dass E mit dem äusseren Raum kommuniziert, von A aber zunächst abgeschlossen ist, und leitet nun solange Kohlenoxyd durch D und E, bis auch hier die Luft verdrängt ist, dann dreht man den Hahn K so, dass E mit A verbunden ist, und schliesst gleichzeitig durch Drehen des Hahnes J den Wasserstoffapparat von A ab.

Man entzündet nun, nachdem A, F, G und H mit Kohlenoxyd gefüllt sind, letzteres an der Mündung von H. Es tritt die bekannte lichtschwache, blaue Kohlenoxydflamme auf. Nun erhitzt man das Wasser in B bis nahe zum Sieden. Es bildet sich dann Nickelkohlenoxyd, was man daran erkennt, dass die Flamme leuchtend wird.

Will man Nickelkohlenoxyd in Substanz herstellen, so schalte man zwischen F und G ein U-Rohr ein, welches durch eine innige Mischung von zerkleinertem Eis und Viehsalz stark gekühlt wird.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die bei — 25° zu nadelförmigen Kristallen erstarrt und bei 46° siedet, aber mit Gasen auch bei niederer Temperatur reichlich flüchtig ist. Es brennt mit leuchtender Flamme. Beim Erhitzen wird es zersetzt. (Vorsicht!) Es löst sich reichlich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleum usw. In Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure detoniert das Gas nach einigen Augenblicken.

Nickelzyanür.

Nickelozyanid.

I. Hydrat, $4Ni(CN)_2 \cdot 3H_2O$.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Nickelazetat mit wässeriger Blausäure, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von Nickelzyanür in quantitativer Ausbeute. Derselbe wird ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften: Lauchgrüne, nach dem Trocknen harte Substanz von muscheligem Bruch. Unlöslich in Wasser; löslich in wässerigem Alkalizyanid.

II. Tetrahydrat, $Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$.

Zur Darstellung von Nickelzyanür löst man nach K. A. Hofmann und Höchtlen[1]) 5 g Nickelsulfat in 20 ccm Wasser und setzt in der Kälte eine Lösung von 2,5 g reinem Zyankalium in 10 ccm Wasser und dann 20 ccm konzentriertes wässeriges Ammoniak zu. Nach $^1/_4$stündigem Verweilen in der Eiskälte wird über Glaswolle abgesaugt und so eine klare, im auffallenden Licht grüne, im durchfallenden rote Flüssigkeit erhalten, die sich nach mehreren Tagen stahlblau färbt und Kristalle von Nickelzyanür abscheidet.

Eigenschaften: Bläuliche, treppenartig aufeinandergelagerte Kristallblättchen.

[1]) Ber. 36 (1903) 1149.

Kobalt, Co.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des käuflichen Kobalts sind: Nickel, Eisen, Kupfer, ferner manchmal Schwefel, Aluminium, Kalzium u. a. mehr.

Zur Reindarstellung von Kobalt und Kobaltpräparaten empfiehlt Sörensen[1]) zunächst das in absoluter Reinheit erhältliche Chloropentamminkobaltichlorid (s. dort) darzustellen, dasselbe dann in einer Porzellanschale langsam ungefähr bis zur Glühhitze zu erwärmen, die zurückgebliebene blaue Masse einige Male mit konzentrierter Salpetersäure zur Trockene zu verdampfen und schliesslich den Rückstand über freier Flamme zu erhitzen, bis sich keine Stickoxyde mehr entwickeln. Es hinterbleibt ein Gemisch von Kobaltoxyden, die keine Spur von Ammoniak, Salzsäure oder Salpetersäure mehr enthalten. Durch Reduktion erhält man daraus das reine Metall, durch Behandeln mit entsprechenden Säuren andere reine Kobaltpräparate.

Eigenschaften des gewöhnlichen kompakten Kobalts: Metall von der Farbe des polierten Eisens; härter als dieses. Spez. Gew. ca. 8.95. Ebenso dehnbar wie Nickel. Ziemlich beständig gegen die Atmosphärilien.

Darstellung von fein verteiltem Kobalt.

Um pulverförmiges Kobalt zu erhalten, fällt man eine Lösung von Kobaltsulfat mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniumoxalat, digeriert den entstandenen Niederschlag zur Reinigung mit Wasser, filtriert und wäscht das erhaltene Kobaltoxalat mit Wasser sorgfältig aus. Das erhaltene Produkt trocknet man nun in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und erhitzt es in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom bis zur Rotglut. (Vor dem Anheizen die Luft mit Wasserstoff aus der Röhre vollständig verdrängen!) Wenn die Reduktion vollendet ist, d. h. wenn kein Wasserdampf mehr aus der Röhre entweicht, lässt man das Präparat unter Wasserstoff erkalten.

Eigenschaften: Reduziertes Kobalt stellt ein graues Pulver dar, welches beim Erhitzen an der Luft verglimmt. Ist es mit Tonerde verunreinigt, so entzündet es sich infolge lebhafter Oxydation an der Luft leicht von selbst.

Kobaltooxyd, CoO.

Kobaltoxydul.

Zur Darstellung von Kobaltoxydul glüht man Kobaltohydroxyd oder Kobaltokarbonat gelinde, wobei man die Luft durch ein indifferentes Gas fernhält.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **5** (1894) 368.

Nach Richards und Baxter[1]) kann man folgendermassen verfahren: Man löst reines Kobaltmetall in Salpetersäure und fällt durch Zusatz von überschüssigem wässerigen Ammoniak körniges, rosafarbiges Kobaltohydroxyd aus; das Gemisch wird dann in einer Platinschale auf dem Wasserbade digeriert. Den Niederschlag sammelt man in einem Goochtiegel, der an Stelle der Asbesteinlage mit einem gehärteten Papierfilter versehen ist. Nach dem Trocknen und der Umwandlung des Niederschlages in Oxyd durch Erhitzen, erhitzt man das Präparat in einer Porzellanröhre zu voller Rotglut, wobei man die Luft durch Evakuieren mittels einer Sprengelschen Luftpumpe fernhält.

Eigenschaften: Das nach obiger Vorschrift dargestellte Präparat stellt ein hellbraunes, nach und nach dunkler werdendes Pulver dar. Beim Erhitzen über der freien Flamme auf dem Platinblech geht es rasch in höheres, schwarzes Oxyd über.

Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2 \cdot xH_2O$.

Kobalthydroxydul, Kobaltoxydulhydrat.

Amorphes Kobaltohydroxyd erhält man, wenn man ein Kobaltosalz in der Weise mit Alkali behandelt, wie es für die Darstellung von Ferrohydroxyd (S. 608) angegeben ist. Dabei tritt intermediär die Bildung von blauem basischem Salz auf.

Kristallisiert erhält man nach de Schulten[2]) Kobaltohydroxyd durch Erhitzen einer Lösung von 10 g kristallisiertem Kobaltchlorür ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$) in 60 ccm Wasser mit 250 g Kaliumhydroxyd in einem Kolben aus böhmischem Glas, wobei man durch einen Strom von Leuchtgas die Luft fernhält. Das gebildete Kobaltohydroxyd löst sich in dem Alkalihydroxyd zunächst mit blauer Farbe auf. Nach 24stündigem Stehen, wobei der Kolben mit Leuchtgas gefüllt bleibt, wäscht man die ev. durch gelindes Umschütteln erhaltenen Kristalle mit wenig Wasser und schlämmt von amorphen Beimengungen ab.

Eigenschaften: Das amorphe Kobaltohydroxyd bildet ein rosenrotes Pulver, das durch geringe Oxydation leicht etwas bräunlich erscheint. Das kristallinische Präparat ist ein dunkelviolettes Pulver von mikroskopischen polichroitischen Prismen. Es ist luftbeständig, während die amorphe Form sich an der Luft (allerdings nur sehr langsam) oxydiert.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **22** (1900) 225.

[2]) Compt. rend. **109** (1889) 266.

Kobaltioxyd, Co_2O_3.

Kobaltoxyd, Kobaltsesquioxyd.

Nach Thompson[1]) dampft man zur Darstellung von Kobaltoxyd eine mit $1^1/_2$—2 Teilen Kaliumchlorat versetzte konzentrierte Lösung von 1 Teil Kobaltchlorür zur Trockene, erhitzt zur schwachen Rotglut und zieht mit Wasser aus.

Eigenschaften: Braunes Pulver, das sich bei schwachem Glühen in Kobaltoxyduloxyd (Co_3O_4) verwandelt. Löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung.

Kobaltihydroxyd, $Co_2O_3 \cdot xH_2O$.

Man suspendiert nach Mawrow[2]) 6 g frisch gefälltes Kobaltohydroxyd in 100 g Kalilauge vom spez. Gew. 1,35, versetzt mit einem Ueberschuss von Kaliumpersulfat und erhitzt. Wenn das Produkt schwarz geworden ist, wird es mit heissem Wasser gewaschen, bis es alkali- und sulfatfrei ist, und über Schwefelsäure und Chlorkalzium getrocknet.

Eigenschaften: Braunschwarze, amorphe Masse. Fast unlöslich in kalter konzentrierter Salpetersäure.

Kobaltonitrat, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Salpetersaures Kobaltoxydul.

Man löst Kobalt, Kobaltoxydul oder Kobaltokarbonat in verdünnter Salpetersäure. Aus der karmoisinroten Lösung schiesst beim Verdunsten im Vakuum oder beim Erkalten einer durch Eindampfen konzentrierten Lösung das Salz in Form roter Säulen an.

Eigenschaften: Rote in Wasser und Alkohol leicht lösliche Kristalle, die an feuchter Luft zerfliessen, unterhalb 100° schmelzen; bei höherer Temperatur verliert das Salz Wasser und bildet eine violette Schmelze, die dick und grün wird und schliesslich unter lebhaftem Aufwallen und Entwicklung salpetriger Dämpfe in schwarzes Oxyd übergeht.

Löslichkeit des Salzes nach Funk:[3])

Temperatur °	% der Lösung an $Co(NO_3)_2$	Mol. Wasser auf 1 Mol. $Co(NO_3)_2$
— 21	41,55	14,32
— 10	43,69	13,11
— 4	44,85	12,51
0	45,66	12,11
+ 18	49,73	10,30
+ 41	55,96	8,01
+ 56	62,88	6,00 (Schmelzpunkt).

[1]) Z. anal. Chem. **3** (1864) 375.
[2]) Z. anorg. Chem. **24** (1900) 267.
[3]) Z. anorg. Chem. **20** (1889) 408; Ber. **32** (1899) 102.

Tabelle der spezifischen Gewichte verschieden konzentrierter Lösungen nach Franz[1] (bei 17,5°):

% $Co(NO_3)_2$	spez. Gew.	% $Co(NO_3)_2$	spez. Gew.
1	1,0092	21	1,2056
2	1,0184	22	1,2176
3	1,0276	23	1,2296
4	1,0368	24	1,2416
5	1,0462	25	1,2538
6	1,0551	26	1,2668
7	1,0640	27	1,2798
8	1,0729	28	1,2928
9	1,0818	29	1,3058
10	1,0906	30	1,3190
11	1,1000	31	1,3331
12	1,1094	32	1,3472
13	1,1188	33	1,3613
14	1,1282	34	1,3754
15	1,1378	35	1,3896
16	1,1490	36	1,4049
17	1,1602	37	1,4202
18	1,1714	38	1,4355
19	1,1826	39	1,4508
20	1,1936	40	1,4662

Prüfung[2]).

Sulfat. Die Lösung von 1 g Kobaltnitrat in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure (1,124) und Bariumchloridlösung nicht getrübt werden.

Chlorid. Die mit Salpetersäure angesäuerte, wässerige Lösung (1:20) darf nach Zusatz von Silbernitratlösung höchstens schwache Opaleszenz zeigen.

Salze der Alkalien. Aus einer Lösung von 2 g Kobaltnitrat in 100 ccm Wasser wird das Kobalt durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium vollständig ausgefällt. Das Filtrat wird eingedampft und der Abdampfrückstand geglüht. Das Gewicht des Glührückstandes betrage nicht mehr als 0,005 g.

Zink. Man fügt zu einer Lösung von 0,5 g Kobaltnitrat in 50 ccm Wasser 5 ccm Natronlauge (1,3) und versetzt das Filtrat mit Schwefelammonium. Es darf keine Fällung eintreten.

Blei und Kupfer. Werden 2 g Kobaltnitrat in 50 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Salpetersäure (1,153) und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so darf die Lösung nicht verändert werden.

Bei dem Cobaltum nitricum purissimum ist in nachstehender Weise auf Nickel zu prüfen: Man löst 1 g Kobaltnitrat in 20 ccm Wasser und

[1]) J. prakt. Chem. [2] 5 (1872) 282; C.-B. 1872, 365.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

erhitzt diese Lösung nach Zugabe von 3 g Kaliumzyanid so lange zum Sieden, bis sie eine gelbe Farbe angenommen hat. Hierauf filtriert man und gibt zum Filtrat Kalilauge und Bromwasser. Es darf keine Braunfärbung eintreten.

Kobaltochlorid.

Kobaltchlorür.

I. Anhydrisch, $CoCl_2$.

Wasserfreies Kobaltchlorür erhält man durch Trocknen des hydratischen Salzes bei 140°. Dabei bildet sich allerdings in ganz geringer Menge bereits basisches (in Wasser unlösliches) Salz.

Eigenschaften: Blassblaue Masse, die beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt und, besonders wenn man Chlor darüber streichen lässt, Kobaltchlorür wegsublimieren lässt. Rötet sich an der Luft in wenigen Minuten unter Bildung von Hydrat. Vereinigt sich mit Wasser unter starker Temperaturerhöhung. Löst sich in Alkohol mit blauer Farbe, ferner in Azeton, Benzonitril, Pyridin, Chinolin und Piperidin.

II. Hydratisch, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Es wird erhalten durch Auflösen von Kobaltoxydul oder -karbonat in Salzsäure und Eindampfen zur Kristallisation. Kann durch Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Eigenschaften: Rote, monokline Kristalle vom spez. Gew. 1,84, die ziemlich weit unterhalb 100° schmelzen. Das Salz verliert bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft keine merkbaren Mengen Wasser, geht aber bei 45—50° im Laufe einiger Stunden in rosenrotes Dihydrat ($CoCl_2 \cdot 2H_2O$) über. Wird schon bei geringer Temperaturerhöhung blau und nimmt beim Erkalten wieder die ursprüngliche Färbung an. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tabelle der spezifischen Gewichte verschieden konzentrierter Lösungen bei 17,5° (nach Franz)[1]:

% $CoCl_2$	spez. Gew.	% $CoCl_2$	spez. Gew.
1	1,0099	13	1,1344
2	1,0198	14	1,1460
3	1,0297	15	1,1579
4	1,0396	16	1,1711
5	1,0496	17	1,1844
6	1,0595	18	1,1977
7	1,0695	19	1,2110
8	1,0795	20	1,2245
9	1,0895	21	1,2396
10	1,0997	22	1,2547
11	1,1112	23	1,2698
12	1,1228	24	1,2849

[1]) J. prakt. Chem. [2] 5 (1872) 282.

Kobaltosulfat, $CoSO_4$.

Schwefelsaures Kobaltoxydul.

I. Heptahydrat, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$.

Kobaltvitriol.

Man löst Kobalt, Kobaltoxydul oder Kobaltkarbonat in verdünnter Schwefelsäure und verdunstet die Lösung zur Kristallisation. Das Salz kristallisiert nur schwierig.

Eigenschaften: Luftbeständige, karmoisinrote, monokline Kristalle von der Form des Eisenvitriols. Schmelzpunkt 96—98°. Wird in der Hitze unter Verlust von Wasser undurchsichtig und rosenrot, ohne selbst in der Glühhitze Säure zu verlieren. Leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol.

Tabelle der Löslichkeit in Wasser nach Koppel[1]):

Temperatur °	100 g der Lösung enthalten $CoSO_4$ in g	Temperatur °	100 g der Lösung enthalten $CoSO_4$ in g
0	20,35	25	28,16
5	21,88	30	29,76
10	23,37	35	31,44
15	24,83	40	32,81
20	26,58		

Löslichkeit in wässerigem Methylalkohol nach Lobry de Bruyn[2]):

Gewicht-% Alkohol	Temperatur °	Gewicht-Menge des Salzes, gelöst in 100 g Lösungsmittel
100	18—19	54,5
100	15	50,9
90,5	3—4	13,3
50	3—4	1,8

II. Anhydrisches Salz, $CoSO_4$.

Man wirft nach Klobb[3]) in geschmolzenes Ammoniumsulfat etwas von dem Heptahydrat und verjagt Wasser und Ammoniumsulfat durch vorsichtiges Erhitzen.

Eigenschaften: Amarantrotes, kristallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

[1]) Z. physik. Chem. **52** (1905) 395.

[2]) Rev. trav. chim. Pays-Bas **11** (1892) 156.

[3]) Compt. rend. **114** (1892) 836.

Hexamminkobaltonitrat, $Co(NO_3)_2 \cdot 6NH_3 \cdot 2H_2O$.

Man versetzt nach Frémy[1]) eine konzentrierte wässerige Lösung von Kobaltnitrat unter Luftabschluss mit Ammoniak. Es fällt zunächst ein basisches Nitrat aus, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit weinroter Farbe wieder löst. Aus dieser Lösung scheiden sich bald rosenrote Kristalle ab, die rasch mit Ammoniak gewaschen, zwischen Papier abgepresst und im Vakuum getrocknet werden.

Eigenschaften: Luftbeständige, rosenrote Würfel. Zerfällt mit Wasser in Ammoniak und grünes basisches Salz.

Hexamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

Luteokobaltchlorid.

Die Darstellung von Hexamminkobaltichlorid geschieht am besten nach der folgenden Vorschrift von Jörgensen[2]): Man bringt 10 g Chloropentamminkobaltichlorid (S. 642), 8 g Salmiak und 100 ccm 20proz. Ammoniak in eine Druckflasche (Sodawasserflasche mit Patentverschluss von Fr. Siemens), hüllt die Flasche ganz in Leinwand ein und stellt sie, umgeben von einem grossen Zinkzylinder eines Bunsenelementes, in ein anfänglich kaltes Wasserbad. Man erhitzt die Substanz dann im Wasserbade 5 Stunden lang, wobei es sehr zweckmässig ist, die Flasche ab und zu, z. B. jede Stunde, kräftig zu schütteln, damit das sich auf dem Boden festsetzende Salz in der Flüssigkeit verteilt wird. Dieses Schütteln geschieht bequem mittels einer langen Tiegelzange. Wenn Wasserbad und Flasche wieder völlig erkaltet sind, wird der Kristallkuchen mittels eines reinen Eisendrahtes losgemacht. (Auch die Wände der Flasche sind mit Kristallen von Hexamminchlorid besetzt.) Man giesst Kristalle und Flüssigkeit aus, lässt absetzen, was sehr schnell geschieht, und spült die Flasche wiederholt mit der Flüssigkeit aus. Die noch in der Flasche bleibenden Kristalle löst man in ein wenig Wasser. Man hat jetzt einen Niederschlag von Hexamminchlorid mit wenig unangegriffenem Chloropentamminchlorid und eine darüber stehende Lösung von Hexamminchlorid, Salmiak und wenig basischem Aquopentamminchlorid. Das Ganze wird in einen Luftzug gestellt, bis (nach etwa 24 Stunden) aller Ammoniakgeruch verschwunden ist. Dann verdünnt man mit Wasser auf 300—400 ccm, versetzt mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure und erhitzt eine Stunde im Wasserbade, wobei vorhandenes Aquopentamminchlorid vollständig in Chloropentamminchlorid übergeht. Nun wird mit dem halben Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, nach dem Abkühlen unter dem Wasser-

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **35** (1852) 257.

[2]) Z. anorg. Chem. **17** (1898) 455.

hahn die nur schwach gelbliche Flüssigkeit vom Niederschlag filtriert und der letztere mehrmals mit 20proz. Salzsäure gewaschen, um ev. abgeschiedenen Salmiak zu lösen. Dann behandelt man das Hexamminchlorid auf dem Filter mit kaltem Wasser, bis die Waschflüssigkeit nur schwach (aber rein) gelb durchläuft. So bleibt alles Chloropentamminchlorid ungelöst zurück. Das Filtrat wird erwärmt und portionsweise mit $^1/_2$ Volumen konzentrierter Salzsäure unter Umschwenken versetzt. Das Ganze wird dann abgekühlt. Man saugt den Niederschlag mit der Pumpe ab, wäscht mit Weingeist, bis das Filtrat völlig neutral abläuft und trocknet an der Luft.

Eigenschaften: Weinrote oder bräunlich-orangerote, dichroitische Kristalle des monoklinen Systems. Bei 12° löslich in 16,48 Teilen Wasser. Gibt bei längerem Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Ammoniak Kobalthydroxyd.

Chloropentamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Chlorpurpureokobaltchlorid.

Nach Sörensen[1]) löst man 20 g Kobaltkarbonat in möglichst wenig halbverdünnter Salzsäure, filtriert, kühlt ab und fügt ein Gemisch von 250 ccm konzentriertem Ammoniak und 50 g Ammoniumkarbonat, in 250 ccm Wasser aufgelöst, hinzu. Die Substanz wird nun durch 3 Stunden langes Durchleiten von Luft oxydiert. Nach Zusatz von 150 g Salmiak wird dann in einer Schale auf dem Wasserbade ein paar Stunden lang eingedampft, wodurch das Ganze zu einer breiartigen Masse wird. Es wird dann unter Umrühren verdünnte Salzsäure bis zum Eintritt ganz schwach saurer Reaktion hinzugesetzt. Wenn die dadurch hervorgerufene Kohlensäureentwicklung vorüber ist, wird ganz schwach mit Ammoniak übersättigt, das Ganze in einen Kolben gespritzt und dann noch mit 10 ccm konzentriertem wässerigen Ammonik versetzt. Das Volumen der Flüssigkeit beträgt dann 400—500 ccm. Nachdem man eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht hat, ist alles Tetramminsalz verschwunden. Nach Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure, Erwärmen auf dem Wasserbade während $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden und Abkühlung hat sich das Chlorpurpureokobaltchlorid abgesetzt. Es kann abfiltriert werden (die Mutterlauge soll farblos oder grün sein); der Rückstand wird mit halbverdünnter Salzsäure salmiakfrei und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Ausbeute 34,5 g. Das Salz kann umgelöst werden durch Auflösen unter Erwärmen in etwa 400 ccm 2proz. Ammoniakwasser (zuerst mit 300 ccm und der Rest ein paarmal mit 500 ccm zu behandeln), Filtrieren von ein wenig Kobaltoxyden, Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure usw., ganz wie bei der ersten Abscheidung des Salzes. Man erhält die Verbindung dann völlig rein.

[1]) Z. anorg. Chem. 5 (1894) 369.

Eigenschaften: Rote bis dunkelrubinrote, rhombische Kristalle; löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure. Die wässerige Lösung wird beim Kochen zersetzt. Beim Erhitzen des festen Salzes im Tiegel hinterbleibt Kobaltchlorür.

Aquopentamminkobaltioxalat, $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$.

Roseokobaltoxalat

und

Aquopentamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$.

Roseokobaltchlorid.

Die Darstellung des Roseokobaltchlorides geschieht am besten über das Oxalat. Man erhitzt nach Jörgensen[1]) 10 g feingepulvertes Chlorpentamminkobaltichlorid (S. 642) mit 75 ccm Wasser und 50 ccm 10proz. Ammoniak in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyerkolben unter sehr fleissigem Umschwenken auf (nicht in) einem Wasserbade, bis sich alles eben zur tiefroten Lösung von basischem Aquopentamminchlorid aufgelöst hat, filtriert von einer Spur schwarzen Kobaltoxydes ab und neutralisiert das Filtrat nach dem Abkühlen so genau als möglich mit Oxalsäure (die Flüssigkeit soll eher ganz schwach sauer als ammoniakalisch sein), wobei sich hochrotes, kristallinisches Roseooxalat reichlich ausscheidet; wenn nötig beendigt man die Fällung durch Zusatz von Ammonoxalatlösung. Nach einigem Stehen wird die schwach gefärbte Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute an trockenem Oxalat 11,8—12,4 g. Um das Salz ganz frei von Luteosalz zu erhalten, löst man je 20 g desselben in der Kälte in 150 ccm 2proz. Ammoniak, wobei alles Luteooxalat zurückbleibt und neutralisiert das tiefrote Filtrat oder säuert es ganz schwach mit Oxalsäurelösung an, worauf das Aquopentamminoxalat sich fast ganz vollständig wieder abscheidet. Man wäscht zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist und trocknet an der Luft. Aus 20 g rohem Salz werden reichlich 19 g reines erhalten.

Die Umwandlung in Aquopentamminchlorid lässt sich folgendermassen ausführen: 10 g des gereinigten Oxalates werden mit 30 ccm Wasser befeuchtet. Auf Zusatz von 50 ccm Normal-Salzsäure löst sich nun alles leicht zur klaren Flüssigkeit, die unter Abkühlen in Eis mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt wird, worauf eine fast völlige Abscheidung des Chlorides erfolgt. Das Salz wird abgesaugt, mit halbkonzentrierter Salzsäure oxalsäurefrei, dann mit Weingeist salzsäurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 7,6—7,8 g.

[1]) Z. anorg. Chem. **17** (1898) 460.

Eigenschaften: Roseokobaltoxalat bildet ein hochrotes, kristallinisches Pulver. Ueber Schwefelsäure verliert es kein Wasser; beim Erhitzen auf 100° zersetzt es sich.

Roseokobaltchlorid bildet ein ziegelrotes, dichroitisches, undeutlich kristallisiertes Pulver. 1 Teil des Salzes löst sich bei 10,1° in 4.8 Teilen Wasser. Verliert bei 100° das Wasser und gibt dabei Chloropentamminchlorid. Die neutrale wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Nitropentamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$.

Xanthokobaltchlorid.

Nach Jörgensen[1]) löst man 20 g Chlorpentamminchlorid (S. 642) unter Erwärmen auf (nicht in) dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyerkolben in einem Gemisch von 200 ccm Wasser und 50 ccm 10proz. Ammoniak. Man filtriert dann von einer Spur von schwarzen Kobaltoxyden, kühlt ab und säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an. Dann versetzt man mit 25 g kristallisiertem Natriumnitrit und erhitzt im Wasserbade, bis der anfangs gebildete rote Niederschlag sich vollständig gelöst hat. Wenn die braungelbe Flüssigkeit unter reichlicher Kristallabscheidung erkaltet ist, versetzt man (anfangs vorsichtig) mit 250 ccm konzentrierter Salzsäure, lässt vollständig erkalten, wäscht auf einem gehärteten Filter an der Pumpe mit halbkonzentrierter Salzsäure, dann mit Weingeist und trocknet an der Luft. Ausbeute 19 g.

Eigenschaften: Grosse, braungelbe, schön irisierende Kristalle. Ziemlich reichlich löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser.

Nitritopentamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$.

Isoxanthokobaltchlorid.

Dieses Salz, welches isomer ist zu dem Xanthokobaltchlorid, entsteht nach Jörgensen[2]), wenn man folgendermassen verfährt: Man löst 10 g Chlorpentamminkobaltchlorid (S. 642) in 150 ccm Wasser und 25 ccm 10proz. Ammoniak unter Erwärmen und häufigem Umschütteln in einem Kolben. Dann wird von Spuren Kobaltioxyd abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure möglichst genau neutralisiert. Man setzt nun 10 g kristallisiertes Natriumnitrat hinzu und, wenn dasselbe gelöst ist, etwa 10 ccm Salzsäure (1 : 1). Den entstandenen Niederschlag lässt man mehrere Stunden lang in der Mutterlauge unter Kühlung mit Wasser stehen, filtriert ihn dann ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser und Alkohol.

[1]) Z. anorg. Chem. **17** (1898) 463.

[2]) Z. anorg. Chem. **5** (1894) 168.

Eigenschaften: Chamoisfarbenes, kristallinisches Pulver. Die Verbindung geht beim Stehen innerhalb einiger Wochen in das isomere Nitropentamminchlorid über. Diese Umwandlung findet sofort statt beim Versetzen der 10proz. wässerigen Lösung des Salzes mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure.

Karbonatotetramminkobaltisulfat, $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$.

Zur Darstellung dieses Komplexsalzes löst man nach Jörgensen[1]) 20 g Kobaltkarbonat unter Erwärmen in der eben nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure und giesst die klare Lösung (etwa 100 ccm) in ein Gemisch von 250 ccm konzentriertem Ammoniak mit einer Lösung von 100 g Ammoniumkarbonat in 500 ccm Wasser. Die entstandene tiefviolette Lösung wird durch 2—3stündiges Durchsaugen von Luft oxydiert und die dann blutrot gewordene Lösung, welche basisches Pentamminsalz enthält, auf dem Wasserbade unter recht häufigem Zusatz von einem Stück Ammoniumkarbonat auf 300 ccm eingeengt, dann von ein wenig abgeschiedenen schwarzen Kobaltoxyden abfiltriert und weiter auf dieselbe Weise auf 200 ccm eingedampft. Bei langsamem Erkalten scheidet sich dann in reichlicher Menge das Salz in Form prachtvoller, granatroter Prismen ab. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge, Abtropfenlassen auf Filtrierpapier und einmaligem Waschen mit der gesättigten Lösung des abgetropften trockenen Salzes ist das Salz rein. Es wird so eine Ausbeute von etwa 16 g reinen Salzes erhalten, aber bei weiterem Verdampfen der Mutterlauge unter Zusatz von kohlensaurem Ammonium kann noch ebensoviel erhalten werden. Der letzte Anteil scheidet sich in Tafeln aus.

Eigenschaften: Prachtvoll granatrote, glänzende, scheinbar quadratische Prismen, die oft 1 cm lang und mehrere Millimeter breit sind. Das Salz verliert alles Wasser über Schwefelsäure. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Kohlensäureentwicklung als Tetramminroseokobaltsulfat.

Anhydrooxykobaltiaknitrat, $[Co_2O_2(NH_3)_{10}](NO_3)_5$
und
Nitratopentamminkobaltinitrat, $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$
Nitratopurpureokobaltnitrat, und
Trinitratotriamminkobalt, $Co(NH_3)_3(NO_3)_3$
Triamminkobaltnitrat.

Zur Darstellung der drei in der Ueberschrift genannten Verbindungen löst man nach Jörgensen[2]) 50 g Kobaltkarbonat (etwa 44% Kobalt

[1]) Z. anorg. Chem. **2** (1892) 281.
[2]) Z. anorg. Chem. **5** (1894) 185.

enthaltend) in der eben nötigen Menge verdünnter Salpetersäure und versetzt die Flüssigkeit mit 200 g Ammoniumnitrat. Man filtriert, setzt zu dem Filtrat (etwa 400 ccm) 600 ccm 20proz. Ammoniak und saugt dann, ohne Rücksicht auf das sich gewöhnlich ausscheidende Kobaltoammoniaknitrat, einen kräftigen Luftstrom durch das Ganze, bis nach 36—48 Stunden die Flüssigkeit nicht mehr s e h r stark nach Ammoniak riecht. Die schwarze Flüssigkeit wird nun zugleich mit den noch vorhandenen Kristallen von Fremys Oxykobaltiaknitrat in einer Schale einem starken Luftzug ausgesetzt, bis nach 5—6 Tagen der Ammoniakgeruch fast völlig verschwunden ist und das Ganze einen dicken Brei bildet. Man versetzt nun mit einem Gemenge von 1 Volumen konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,39) und 2 Volumen Wasser und bringt damit das Salz auf das Filter. Wenn alles auf das Filter gebracht ist, wird mit kaltem salpetersauren Wasser (20 ccm verdünnte Salpetersäure + 1 Liter Wasser) gewaschen, worin das vorhandene Anhydrooxykobaltiaknitrat unlöslich ist, bis das Filtrat vollständig farblos erscheint.

Das Salz auf dem Filter wird jetzt in heissem salpetersauren Wasser von derselben Stärke, dessen Temperatur 70—75° nicht übersteigen darf, gelöst. Aus den Filtraten scheidet sich beim Erkalten und Stehen das Salz in grösseren, fast schwarzen glänzenden Nadeln ab, die man mit kaltem salpetersauren Wasser, dann mit Alkohol wäscht und über Schwefelsäure trocknet. Ausbeute an Anhydrooxykobaltiaknitrat 36 g.

Die tiefroten Filtrate von dem Anhydrooxynitrat werden auf dem Wasserbade bis auf etwa 700 ccm eingedampft, wodurch gewiss alles als Roseokobaltnitrat vorhandene Kobalt in Nitratopurpureonitrat übergeht. Nach dem Erkalten wird letzteres abfiltriert und mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spez. Gew. 1,39 + 2 Vol. Wasser) gewaschen, bis das Filtrat farblos erscheint. Nach darauffolgendem Waschen zuerst mit kaltem Wasser, wobei sich eine verhältnismässig geringe Menge einer Verunreinigung mit kirschroter Farbe löst, bis das im Waschwasser gelöste durch das gleiche Volumen verdünnter Salpetersäure fast vollständig gefällt wird, und dann mit Weingeist werden etwa 30 g rohes Nitratpurpureokobaltnitrat erhalten.

Die tiefvioletten Filtrate von dem rohen Nitratopurpureonitrat werden auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene verdampft. Den Rückstand zieht man mit kalter verdünnter Salpetersäure aus, bis man annehmen kann, dass fast alles Ammoniumnitrat entfernt worden ist. Hiebei bleibt Triamminkobaltnitrat als rotviolettes Kristallpulver. Es wird abgesaugt und mit 95proz. Alkohol säurefrei gewaschen und ist dann rein. Ausbeute etwa 22 g. Aus der noch stark gefärbten Mutterlauge lässt sich beim Eindampfen noch etwas, doch weniger reines Salz gewinnen.

Eigenschaften: Anhydrooxykobaltiaknitrat bildet glänzende, fast schwarze, dunkelgrüne Nadeln, die durch Wasser sehr schnell zersetzt werden.

Nitratopentamminkobaltinitrat kristallisiert in intensivroten, violettstichigen Kristallen (besonders in Oktaedern). Es ist schwer löslich in kaltem Wasser; beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Trinitratotriamminkobalt bildet rotviolette, mikroskopische, fast immer gerade abgeschnittene Prismen. In kaltem Wasser unlöslich; geht aber bei mehrstündigem Stehen mit Wasser als Triaquotriamminnitrat $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3](NO_3)_3$ in Lösung.

Kobaltizyanidzyanwasserstoff, $H_3Co(CN)_6$.

Kobaltizyanwasserstoffsäure.

Zur Darstellung einer wässerigen Lösung, mit welcher man viele Reaktionen der Säure ausführen kann, löst man nach Baeyer und Villiger[1]) 3 g Kaliumkobaltizyanid in 9 ccm Wasser, versetzt mit 9 g konzentrierter Salzsäure und filtriert das ausgeschiedene Kaliumchlorid ab.

Die Isolierung der kristallisierten Säure kann nach denselben Autoren[2]) in folgender Weise geschehen: Man versetzt die obige Lösung mit 15 g Zineol, wodurch man das kristallisierte Kobaltizyanhydrat des Zineols erhält. Dieses Salz wird abfiltriert, mit 20proz. Salzsäure gewaschen und im Vakuum über Natronkalk getrocknet, bis die Salzsäure entwichen ist. Man übergiesst dann die Verbindung mit Wasser, entfernt das abgeschiedene Zineol durch Destillation im Vakuum bei 30—40° und trocknet die wässerige Lösung der Säure im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Kristallisation ein.

Eigenschaften: Farblose, faserige Kristalle, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die Verbindung zerfliesst an der Luft. Die feste Substanz und ihre Lösung muss im Dunkeln aufbewahrt werden.

Vanadin, V.

Vanadium.

Die Darstellung eines verhältnismässig hochprozentigen Vanadinmetalls geschieht nach Prandtl und Bleyer[3]) in folgender Weise: Ein Gemenge von reinem, alkalischem, geschmolzenem und gepulvertem

[1]) Ber. **34** (1901) 2687.

[2]) Ber. **35** (1902) 1206.

[3]) Z. anorg. Chem. **64** (1909) 217; Ber. **43** (1910) 2602; s. a. Ruff und Martin, Z. angew. Chem. **25** (1912) 50.

Vanadinpentoxyd und der theoretisch notwendigen Menge Aluminiumgries (auf 100 g V_2O_5 49,5 g Al) unter Zusatz von 10—15% von reinem ausgeglühten Kalziumfluorid wird in einem Flußspatschacht abgebrannt, wie er leicht auf folgende Weise zu erhalten ist: Auf den Boden einer Blechbüchse von geeigneten Dimensionen wird eine mindestens 3—4 cm hohe Schicht von gepulvertem, quarzfreiem Flußspat geschüttet und möglichst festgestampft; darauf setzt man in die Mitte ein beiderseits offenes zylindrisches Rohr und füllt den Zwischenraum gleichfalls mit festeinzustampfendem Flußspat aus. Der noch freigehaltene innere Schacht wird mit dem Thermitgemenge beschickt, dieses leicht festgedrückt und der Zylinder unter drehenden Bewegungen vorsichtig herausgezogen. Durch vorausgehendes Ausprobieren sucht man zu erreichen, dass der obere Rand der Blechbüchse, die Oberfläche der Flußspatauskleidung und Thermitmischung in gleiche Höhe zu liegen kommen. Auf die Mitte des Vanadinpentoxyd-Aluminium-Gemenges werden sodann einige Gramm einer Zündmischung, bestehend aus 2 Teilen fein gepulvertem Vanadinpentoxyd und 1 Teil Aluminiumstaub aufgetragen, ein Magnesiumband hineingesteckt und dasselbe entzündet. Da die Reduktion ziemlich heftig unter Auswurf von Schlacke und Metallkügelchen vor sich geht, legt man, um grossen Materialverlusten vorzubeugen, ein Eisenblech unter. Man lässt das Reaktionsgemenge erkalten, holt den mit Schlacke und etwas Flußspat zu einem Klumpen vereinigten Regulus heraus, befreit ihn durch einige Hammerschläge von den anhaftenden Massen, legt ihn einige Zeit in konzentrierte Salzsäure und reibt ihn endlich mit Seesand blank.

Eigenschaften: Das aluminogenetische Vanadin enthält 95—96% dieses Metalles neben 1—2% Schlacke, 0,5—0,7% Eisen und geringen Mengen Silizium und Kohlenstoff; Rest zu 100 ist Sauerstoff. Es ist ein hellstahlgraues Metall von fein- bis grobkristallinischem Bruch, ist sehr hart, ritzt Glas und Stahl und lässt sich nur schwer zerschlagen. Sein spez. Gew. beträgt 5,98 bei 20°.

Prüfung.

Die Gegenwart niederer Vanadinoxyde, welche am besten durch längeres Umschmelzen beseitigt werden, gibt sich äusserlich durch eine dunklere Farbe zu erkennen. Eine schmutzigbraune Farbe des Kristallpulvers und eine stahlblaue Färbung der Kristalle deuten auf einen Gehalt an Alkalioxyd, der sich in geringerer Menge durch die beim Erstarren der letzten Anteile der Schmelze gebildeten Auftreibungen, in grösserer Menge durch die Erscheinung des Spratzens verrät. Er lässt sich qualitativ und quantitativ leicht feststellen, wenn man eine Probe im Salzsäureluftstrom bis zur völligen Verflüchtigung des Vanadins gelinde erhitzt.

Vanadintrioxyd, V_2O_3.

1. Vanadintrioxyd wird dargestellt durch Reduktion von Vanadinpentoxyd nach Ditte[1]). Man leitet über amorphes Vanadinpentoxyd, das sich in einem Porzellanschiffchen in einem schwer schmelzbaren Glasrohr befindet, bei mässigem Erhitzen säurefreien Wasserstoff und steigert gegen Ende der Reaktion die Temperatur auf helle Rotglut.

2. Nach Angaben von Ruff und Martin[2]) wird Vanadinpentoxyd bei einer Temperatur von höchstens 550° in einem gut getrockneten Wasserstoffstrom und im Verbrennungsofen in kontinuierlichem Verfahren reduziert.

Eigenschaften: Schwarzes, sehr schwer schmelzbares Pulver, das sich beim Liegen an der Luft ziemlich leicht oxydiert.

Vanadinpentoxyd, V_2O_5.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Vanadinverbindungen im Laboratorium kommt praktisch nur das Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 in Betracht, das in einem anerkennenswerten Grade von Reinheit erhältlich und auf einfache Weise weiter zu reinigen ist. Insbesondere ist die Aufarbeitung von Erzen oder Produkten der Grossindustrie unnötig geworden; es ist auch davon abzuraten, technische Vanadinsäure für Arbeiten im Laboratorium als Ausgangsmaterial zu benutzen, da deren Verunreinigungen mit den im kleinen zu Gebote stehenden Mitteln nur schwer und umständlich zu entfernen sind[3]).

Reinigung von Ammonvanadat. Das käufliche Ammonvanadat wird zur Beseitigung seiner hauptsächlichen Beimengungen, Tonerde, Kieselsäure und Alkalien, wiederholt aus heisser wässeriger, schwach ammoniakalischer Lösung durch Chlorammonium ausgefällt; die abgeschiedenen Kristalle werden nach dem Erkalten abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser wird die anhängende Mutterlauge verdrängt; sobald sich die Kristalle ohne nennenswerten Rückstand in heissem Wasser lösen, werden sie durch Rösten in Vanadinpentoxyd überführt; dieses wird in einer Platinschale zur Entfernung der Kieselsäure mit Fluß-, Schwefel- und Salpetersäure abgeraucht und endlich nochmals aus seiner ammoniakalischen Lösung mit reinem Chlorammonium ausgefällt. Falls man vollständig chlorammoniumfreies Ammoniumvanadat benötigt, wird die heisse wässerige Lösung mit dem gleichen Volumen starken Alkohols versetzt. Die Fällung des Ammoniumvanadates durch Chlorammonium ist praktisch vollständig bei einem Gehalt der Lösung von 10—12% an letzterem

[1]) Compt. rend. **101** (1885) 1487.

[2]) Z. angew. Chem. **25** (1912) 50.

[3]) Nach einer Privatmitteilung.

Salz. Zu beachten ist, dass Alkalien, in erster Linie Kalium, dem Vanadat hartnäckig anhängen und durch wiederholtes Umkristallisieren nur langsam zu entfernen sind. Absolut alkalifreies Ammonvanadat ist am einfachsten auf dem Umwege über das Chlorid $VOCl_3$ durch Zersetzung mit Wasser zugänglich.

Vanadinpentoxyd wird in amorphem Zustande erhalten durch langsames und vorsichtiges Rösten von reinem Ammonvanadat in einer gut glasierten Porzellanschale bei möglichst niederer Temperatur, um einerseits das Anschmelzen des Oxydes an die Glasur und deren Beschädigung zu vermeiden, und anderseits um die reduzierende Wirkung des entweichenden Ammoniaks weitgehendst einzuschränken. Erst wenn nach Verlauf einiger Stunden die ganze Masse wieder ziemlich hellrot geworden ist, oxydiere man die reduzierten Anteile durch Abrauchen mit beschränkten Mengen von reiner, chlorfreier Salpetersäure zurück. Das hinterbleibende Säureanhydrid wird in kleinen Portionen in einer Platinschale zum Schmelzen erhitzt und längere Zeit in flüssigem Zustande erhalten.

Nach O. Ruff und H. Lickfett[1]) erhält man es durch zweistündiges Rösten von technischem Ammoniumvanadat im Muffelofen bei ständigem Rühren.

Eigenschaften: Reines, nicht geschmolzenes, amorphes Vanadinpentoxyd zeigt eine hellrote Farbe. Es kristallisiert aus dem Schmelzfluss, ohne zu spratzen unter Volumenkontraktion in langen, glänzenden, miteinander verfilzten Nadeln, welche in der Kälte hellrotbraun gefärbt sind und in genügend dünner Schicht klar und durchsichtig erscheinen; sie ergeben ein hellgelbes Pulver. Die Verbindung schmilzt gegen 660°. Glüht man Vanadinpentoxyd im Wasserstoffstrom bei 1700°, so entsteht das metallähnliche Vanadinoxydul VO.

Vanadindichlorid, VCl_2.

Nach O. Ruff und H. Lickfett wird Vanadintrichlorid im Porzellanschiffchen und schwer schmelzbaren Glasrohr auf Rotglut (etwa 900°) erhitzt, während man einen langsamen, gut getrockneten und von Sauerstoff befreiten Stickstoffstrom darüber leitet. Die mit Eis gekühlte Vorlage dient zur Aufnahme des entstehenden Vanadintetrachlorides. Die vollständige Umwandlung von Vanadintrichlorid in Vanadindichlorid dauert bei 4 g etwa 4 Stunden.

Eigenschaften: Lose, grüne Blättchen mit Glimmerglanz. Es sublimiert äusserst schwer (über 1000°). An der Luft ist es zunächst

[1]) Ber. **44** (1911) 506; s. a. C. Matignon, Chem. Ztg. **29** (1905) 986.

beständig, zerfliesst dann aber langsam unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff zu einer braunen Lösung. Von Wasser wird es nicht benetzt, schwimmt darauf und braucht längere Zeit zur Bildung.

Vanadintrichlorid, VCl_3.

Vanadintrichlorid wird nach Prandtl und Manz[1]) erhalten durch Reduktion von Vanadintetrachlorid mit Schwefelchlorür.

Frisch destilliertes Vanadintetrachlorid wird in einem Fraktionskolben mit dem vierten bis dritten Teil an reinem Schwefelchlorür vermischt und gelinde erwärmt; von etwa 80° an gehen Schwefelchloride, dann Vanadinoxytrichlorid und überschüssiges Schwefelchlorür über, während nun der Kolbeninhalt in kurzer Zeit zu einer festen Masse von Vanadintrichlorid erstarrt. Zur Entfernung der letzten Reste an Schwefelverbindungen wird der Kolben unter Durchleiten von trockenem, sauerstoffreiem Kohlendioxyd mit freier Flamme gelinde erhitzt[2]).

Eigenschaften: Violette, äusserst hygroskopische Kristalle, welche an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit zerfliessen und unter sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit gehandhabt werden müssen. Nicht unzersetzt flüchtig.

Vanadinoxytrichlorid, $VOCl_3$.

Man leitet nach Prandtl und Bleyer[3]) über ein Gemenge von Vanadintrioxyd und Kohle bei dunkler Rotglut trockenes Chlorgas und reinigt das Destillat durch wiederholte Rektifikation über metallischem Natrium.

Zur Darstellung von Vanadintrioxyd mischt man in diesem Falle Vanadinpentoxyd mit dem gleichen Gewichtsteil Zucker und glüht das Gemenge in einem weiten Porzellanrohr unter Durchleiten von Wasserstoff, wobei man besonders darauf achtet, so lange nur gelinde zu erhitzen, bis die Hauptmasse des Vanadinpentoxydes reduziert ist, da sonst das an die Wandung anschmelzende Vanadinpentoxyd das Porzellanrohr unbrauchbar macht. Das im Wasserstoffstrome erkaltete Gemenge von Vanadintrioxyd führt man in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase über, deren Hals mit einem Kühler verbunden ist, und leitet aus einem Glasrohr durch den Tubus bei mässiger Rotglut mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas darüber. Das in der Vorlage verdichtete rotbraune Vanadinoxytrichlorid wird unter Zusatz von metallischem Natrium in kleineren Stücken mehrmals destilliert, bis es rein hellgelb geworden ist; man erwärmt am besten in einem Paraffinbade und

[1]) Z. anorg. Chem. **79** (1912) 220.
[2]) Ber. **44** (1911) 514.
[3]) Z. anorg. Chem. **65** (1909) 153.

hüte sich, bis zur Trockene abzudampfen, da sonst das Natrium unter Feuererscheinung angegriffen wird. Es sei noch besonders betont, dass sämtliche Operationen in einer absolut dichten Apparatur, welche durch Ausglühen und mit Phosphorpentoxyd peinlichst getrocknet und durch einen Schwefelsäureverschluss von der feuchten Aussenluft abgeschlossen ist, vorzunehmen sind.

Eigenschaften: Reines Vanadinoxytrichlorid ist eine klare, hellgelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt 126° (760 mm) und dem spez. Gew. 1,8362 bei 15,5°. Es ist gegen Feuchtigkeit ungemein empfindlich und wird durch Wasser momentan unter Abscheidung einer braunen Haut von Vanadinsäure zersetzt.

Vanadintetrachlorid, VCl_4.

Man leitet nach Prandtl und Bleyer[1]) über aluminothermisch hergestelltes Vanadinmetall Chlorgas und reinigt das Destillat von beigemengtem $VOCl_3$ durch Rektifikation. Auf den Boden eines Destillierkolbens von etwa 500 ccm Inhalt bringt man eine Schicht scharf getrockneter Tonscherben, um das Durchschmelzen des Kolbens infolge der Reaktionswärme zu verhindern, und darauf das Vanadinmetall in Stücken. Das niedrig angesetzte seitliche Rohr wird rechtwinklig umgebogen und mit Hilfe eines Gummistopfens in den Hals eines zweiten Fraktionskolbens eingeführt, aus dem das übergehende Vanadintetrachlorid rektifiziert werden kann, ohne dass man den Apparat auseinander nehmen muss. Durch den Hals des ersten Kolbens leitet man mit einem ziemlich tief herabgehenden, nicht zu engen Glasrohr einen kräftigen Strom von trockenem Chlorgas und unterstützt die Reaktion nötigenfalls durch schwaches Erwärmen. Das in dem zweiten Kolben sich ansammelnde Destillat wird durch langsames Erwärmen von gelöstem Chlor befreit; die über 150° übergehenden Anteile werden in einer trockenen, von der Aussenluft abgeschlossenen Vorlage aufgefangen.

Eigenschaften: Frisch destilliertes Vanadintetrachlorid ist eine tief dunkelrote Flüssigkeit vom Siedepunkt 154°, die durch Wasser unter Bildung blauer Lösungen zersetzt wird. Es ist nur kurze Zeit unverändert haltbar, da es in der Kälte langsam, rascher bei seinem Siedepunkt unter Entwicklung von Chlor in festes Vanadintrichlorid übergeht.

Vanadosulfat, $VSO_4 \cdot 7H_2O$.

Eine konzentrierte, schwach saure Lösung von Vanadylsulfat (50 bis 60%) wird nach Piccini und Marino[2]) mit 4—5 Volt Badspannung

[1]) Z. anorg. Chem. **45** (1905) 345; Bleyer, Dissertation, München 1911.

[2]) Z. anorg. Chem. **50** (1906) 49 und C.-B. **1906**, II, 1040.

in einer Kohlensäureatmosphäre elektrolytisch reduziert, bis die Farbe in reines Violett übergegangen ist. Die Lösung wird im Vakuum konzentriert; die zuerst ausgeschiedenen Kristalle werden sofort aus der Mutterlauge entfernt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Es ist unbedingtes Erfordernis, sämtliche Operationen unter peinlichstem Ausschluss von Sauerstoff, beziehungsweise Luft, vorzunehmen.

Als geeignetes Reduktionsgefäss empfehlen Piccini und Marino[1]) ein unten zugeschmolzenes Glasrohr von 5 cm Weite, das eine kleinere Tonzelle mit der Anode aufnimmt; die Tonzelle ist aussen ringförmig umgeben von der Platinkathode. Oben ist das Glasrohr mit einem Stopfen zu schliessen, der neben den Elektrodenfassungen ein Zu- und Ableitungsrohr für die Kohlensäure trägt. Auch Blei- oder Quecksilberkathoden lassen sich mit geringer Ueberspannung verwenden, Platin muss als glattes Blech eingeführt werden, da die spontane Wasserstoffentwicklung aus Vanadosalzlösung durch Berührung mit Platin katalytisch beschleunigt, durch platinierte Flächen sogar momentan ausgelöst wird.

Eigenschaften: Vanadosulfat bildet rotviolette, mit Eisenvitriol isomorphe, in luftfreiem Wasser leicht lösliche Kristalle, welche nur beschränkte Zeit haltbar sind und durch die minimalsten Spuren Sauerstoff einen blauvioletten Schimmer erhalten.

Vanadisulfat, $V_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$.

Die tiefblaue Lösung von Vanadylsulfat wird elektrolytisch reduziert. Nach den Angaben von Brierley[2]) wird die Lösung in eine Platinschale gegossen, welche zugleich die Kathode bildet; eine Tonzelle, welche verdünnte Schwefelsäure und die Anode enthält, wird derart angebracht, dass sie eben die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Wenn die Farbe der reduzierten Flüssigkeit rein grün geworden ist, setzt man etwa das 12fache Volumen konzentrierter Schwefelsäure zu, saugt das nach 24stündigem Stehen abgeschiedene Kristallpulver ab, wäscht es mit absolutem Alkohol und trocknet es in einem mit Leuchtgas gefüllten Exsikkator.

Eigenschaften: Hellgrüne, gegen Sauerstoff sehr empfindliche Kristalle, welche in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich sind.

Vanadylsulfat, $VOSO_4 \cdot 2H_2O$.

Zur Darstellung von Vanadylsulfat übergiesst man nach Koppel und Behrendt[3]) amorphes Vanadinpentoxyd mit einem erwärmten Gemisch von gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser und setzt so-

[1]) Z. anorg. Chem. **32** (1902) 55.
[2]) J. Chem. Soc. **49** (1896) 822.
[3]) Z. anorg. Chem. **35** (1903) 164.

lange Oxalsäure zu, als sich Chlor entwickelt, oder leitet so lange Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff ein, bis die Farbe rein blau geworden ist. Das Filtrat wird stark eingedampft und nach dem Erkalten die abgeschiedene Kristallmasse durch Abgiessen von der Mutterlauge befreit, einige Male mit Alkohol digeriert und mit absolutem Alkohol übergossen sich einige Zeit selbst überlassen. Das gebildete Pulver wird abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Himmelblaue, in kaltem Wasser nur langsam, in absolutem Alkohol sehr wenig lösliche Kristalle, welche an feuchter Luft rasch zerfliessen.

Niob, Nb.

Metallisches Niob lässt sich nach Weiss und Aichel[1]) aus Niobsäure durch einen Reduktionsprozess erhalten, welcher dem Verfahren von H. Goldschmidt nachgebildet ist, bei welchem aber an Stelle von Aluminium eine kräftiger wirkende Metallmischung verwendet wird.

Dieses Reduktionsmetall, das sog. „Mischmetall", ist eine Legierung sämtlicher Cerit- und Yttermetalle, wie dieselben in den Abfällen der Thoriumnitratfabriken in Form von Oxyden enthalten sind. Es entsteht durch Elektrolyse des Schmelzflusses der Chloride der genannten Erden nach Muthmann,[2]) Hofer und Weiss und setzt sich zusammen aus etwa 45% Cer, 20% Lanthan, 15% Didym und 20% anderer Metalle (Samarium, Erbium, Gadolinium, Yttrium usw.). Vorteile dieses Mischmetalls vor dem Aluminium sind: die höhere Verbrennungswärme, die verhältnismässig leichte Schmelzbarkeit des Oxydes, die niedrige Entzündungstemperatur (etwa bei 150°). Ein Nachteil ist, dass sich das „Mischmetall" nicht in feinpulverige Form bringen lässt. Man stellt deshalb aus dem Metall auf der Drehbank Spähne von etwa $^1/_3$—$^1/_4$ mm Dicke her, wobei man aber darauf zu achten hat, dass dieselben sich nicht entzünden, was am sichersten vermieden wird, wenn man die Späne nicht zu dünn macht und die Drekbank langsam laufen lässt. Diese Späne halten sich schlecht an der Luft; sie bekommen schon nach wenigen Minuten Anlauffarben (bronzeähnlich) und verderben nach wenigen Tagen vollständig, indem sich ein Gemisch von Oxyden und Nitriten bildet. Man muss das Material also bald nach seiner Herstellung zu Reduktionen verwenden.

Man mischt 15 g Niobsäure (tantalfrei) mit 19,4 g Mischmetall und entzündet das Gemisch mit einer Zündmasse aus 40 Teilen Barium-

---

[1]) Ann. **337** (1904) 370.

[2]) Ann. **320** (1902) 231; **331** (1904) 1.

superoxyd, 7 Teilen Kaliumchlorat und 10 Teilen Aluminiumstaub. Diese Reduktion wird in einem hessischen Tiegel ausgeführt, welcher mit einer Magnesiafütterung versehen ist. Die Reaktion verläuft ziemlich lebhaft. Nach dem Erkalten der Masse zeigt sich in der gelbbraunen Ceritoxydschlacke ein prächtiger Regulus von reinem Niob. Die Reaktion verläuft fast quantitativ.

Eigenschaften: Das regulinische Niob ist glänzend hellgrau, zeigt keine Anzeichen von Kristallisation. Es ist sehr hart und wird auch vom härtesten Stahl nicht angegriffen. Es ist spröde und besitzt auf der Bruchfläche eine reine silberweisse Farbe. Spez. Gew. 8,4. Schmp. 1950°. Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser greifen das Metall nicht an; dagegen wird es von konzentrierter Schwefelsäure beim Kochen langsam gelöst. Am leichtesten erfolgt die Lösung in Flußsäure.

Niobtetroxyd, Nb_2O_4.

Niobdioxyd.

Niobtetroxyd erhält man nach Fr. Ott[1]) durch Elektrolyse von Kaliumnioboxyfluorid $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$. Zur Gewinnung dieses Salzes wird Niobsäure mit Monokaliumsulfat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und das Niobsäurehydrat mit Schwefelsäure und schwefliger Säure in der Hitze gefällt. Den Niederschlag löst man unter Erwärmen in Flußsäure auf und gibt zur heissen Lösung die berechnete Menge Fluorkalium, wobei sich das Fluoroxyniobat sofort ausscheidet. Es kann aus heissem Wasser umkristallisiert werden.

Die Elektrolyse wird in einem Platintiegel ausgeführt, der auf einer mit einem entsprechenden Ausschnitt versehenen Asbestplatte sitzt und als Kathode dient. Die Anode besteht aus einem Platinspatel, der in das durch einen Bunsenbrenner zum Schmelzen gebrachte Salz eintaucht. Es werden 20 g des im Trockenschrank bei 110° getrockneten Salzes eingeschmolzen und dann mit 2 Amp. bei einer Spannung von 10 Volt 2 Stunden lang elektrolysiert. Es entwickelt sich Fluor und wahrscheinlich auch Sauerstoff bei der Elektrolyse. Die erkaltete Schmelze nimmt eine dunkelblaue Farbe an. Sie wird zur Befreiung von nicht reduziertem Oxyfluorid mit Wasser ausgekocht, wobei das Niobtetroxyd als ein in allen Säuren unlösliches Produkt erhalten wird. Es wird bei 110° getrocknet.

Eigenschaften: Schwarzes Pulver, welches bläulichen Schimmer besitzt und an der Luft unverändert haltbar ist. Im Tiegel erhitzt, beginnt es aufzuglühen und geht unter Sauerstoffaufnahme in Niobsäure über.

[1]) Dissertation, München 1911.

Niobpentoxyd, Nb_2O_5.

Niobsäureanhydrid.

Das gewöhnlich zur Darstellung von Niobsäure verwandte Material ist der Kolumbit. Der Gang der Verarbeitung geht aus den Angaben von Weinland und Storz[1]) hervor, die im wesentlichen sich an eine Vorschrift von Marignac[2]) anschliessen:

Der von Weinland und Storz benutzte Kolumbit von Arendal[3]) besass das spez. Gew. 5,5, was nach Marignac einem Gehalt von etwa 60% Niobpentoxyd entspricht. 200 g des feingepulverten Minerals werden mit 600 g Kaliumbisulfat in einem eisernen Tiegel, der dabei nur wenig angegriffen wird, aufgeschlossen (zuerst bei gelinder Wärme, schliesslich bei heller Rotglut). Die noch flüssige Schmelze wird auf ein eisernes Blech ausgegossen. Nach dem Erkalten wird die grünlichgelbe Masse fein gepulvert und so lange mit Wasser ausgekocht, bis das gesamte Kaliumsulfat, Eisensulfat und Mangansulfat entfernt ist. Der weissliche Rückstand (welcher hauptsächlich aus Niob- und Tantalsäure besteht und ausserdem Eisenoxyd, Wolfram-, Zinn-, Kiesel- und Titansäure enthalten kann) wird zunächst zur Beseitigung der Wolframsäure wiederholt mit Schwefelammonium längere Zeit erwärmt, bis das abgegossene Schwefelammonium auf Zusatz von Säuren eine rein weisse und nicht mehr rötlichbraune Fällung gibt. Der durch Schwefeleisen gefärbte Rückstand wird mit schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschen und dann mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, wobei die Säuren wieder weiss werden. Nach dem Abgiessen der Salzsäure wird heisses Wasser zugesetzt, worauf sich die Niobsäure (und Tantalsäure) kolloidal lösen. Die Lösung enthält dann noch etwas Kieselsäure und Eisen. Im Rückstand bleibt unaufgeschlossenes Mineral, Schwefel- und Kieselsäure, von welchen abfiltriert wird. Aus der Lösung werden die Säuren durch Zusatz von etwas Natriumbisulfitlösung und wenig Ammoniak kochend heiss gefällt (die Lösung muss sauer bleiben) und mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen, bis die letzte Spur Eisen entfernt ist. Der weisse Rückstand wird dann in Flußsäure warm gelöst, die Lösung filtriert und mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, um die Kieselsäure vollends zu beseitigen. Die zurückbleibende, durch etwas reduziertes Nioboxyd bläulich gefärbte Masse wird hierauf mit der dreifachen Menge Kaliumbisulfat in einer Platinschale geschmolzen, um die Säuren in Flußsäure löslich zu machen. (Geglühte Niob- und Tantalsäure lösen sich nicht in Flußsäure.) Die erkaltete und gepulverte Schmelze wird so lange mit Wasser ausgekocht, bis das gesamte Kaliumsulfat entfernt ist.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **54** (1907) 223.

[2]) Ann. Chim. Phys. [4] **8** (1866) 70.

[3]) Von der Firma Krantz in Bonn.

Um nun die zur Trennung der Niobsäure von der Tantalsäure zuzusetzende Menge von Fluorkalium zu erfahren, muss der Trockengehalt der breiförmigen Säuren an Oxyden bestimmt werden, was durch Trocknen und Glühen einer gewogenen kleinen Probe der Paste geschieht (309 g des Breies enthielten etwa 98 g Oxyde). Die Säuren werden jetzt in möglichst wenig Flußsäure gelöst, nach dem Filtrieren auf 1 Teil Oxyd 0,25 Teile Fluorkalium (in unserem Falle 25 g desselben) zugesetzt und die Lösung soweit konzentriert, dass 1 g Oxyd in 7 ccm Flüssigkeit gelöst ist. Man lässt etwa einen halben Tag stehen, wobei fast das gesamte Tantal als Tantalfluoridfluorkalium, $TaF_5 \cdot 2KF$, auskristallisiert (etwa 10 g). Dieses bildet, aus heissem Wasser umkristallisiert, feine Nadeln (löslich 1 : 200). Der abfiltrierten Mutterlauge werden nun weitere 75 g Fluorkalium zugesetzt; die Lösung wird wieder etwas eingedampft und der letzte Rest des Tantalfluoridfluorkaliums auskristallisieren gelassen. Nach dessen Entfernung wird weiter konzentriert, worauf sich beim Erkalten Niobfluoridfluorkalium, $NbF_5 \cdot 2KF$, in zu Warzen aggregierten Nädelchen in grosser Menge ausscheidet. Dieses geht beim Umkristallisieren aus Wasser in Nioboxyfluoridfluorkalium, $NbOF_3 \cdot 2KF$, über, das schöne rhombische Blättchen bildet (löslich 1 : 12,5). Zur Reinigung wird dieses Salz etwa dreimal aus Wasser umkristallisiert.

Nun handelt es sich darum, die Abwesenheit von Titan festzustellen, das dem Nioboxyfluoridfluorkalium als diesem isomorphes Titanfluoridfluorkalium, K_2TiF_6, (Marignac) beigemengt sein kann. Wie R. D. Hall und Edgar F. Smith[1]) fanden, werden Lösungen von Fluorniobaten durch Wasserstoffsuperoxyd strohgelb gefärbt; man kann daher Titansäure neben Niobsäure nicht mit Wasserstoffsuperoxyd in flußsaurer Lösung nachweisen. Weinland und Storz zersetzten deshalb eine Probe des Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure, vertrieben die Flußsäure vollständig und fügten nach dem Verdünnen Wasserstoffsuperoxyd zu. Es trat keine Gelbfärbung auf; Titansäure war also nicht vorhanden. (Bei Anwendung der Marignacschen Probe auf Titan erwärmt man die Doppelfluoride mit Zinn und Salzsäure, worauf bei reinem Niob eine schön blaue Färbung entsteht, während bei Gegenwart von Titan eine violette blaue Farbe auftritt. Im beschriebenen Falle rein blaue Färbung.)

Um aus dem Oxyfluoriddoppelsalz die Niobsäure zu gewinnen, wurde es mit dem gleichen Gewichte konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, bis die Masse zu schmelzen begann. Nach dem Erkalten wurde sie gepulvert und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das gesamte Kaliumsulfat entfernt war. Nach dem Trocknen wurde dann die Niobsäure noch mit Ammonkarbonat geglüht, um die letzten Spuren Schwefelsäure zu

[1]) Proc. Am. Phil. Soc. **44** (1905) 177; C.-B. **1905**, II, 1163.

beseitigen. Diese Säure kann direkt zur Darstellung von Niobchlorid und Oxychlorid verwendet werden. Ausbeute: 60 g Niobpentoxyd.

Eigenschaften: Niobpentoxyd ist ein rein weisses Pulver, das beim Erhitzen gelb wird und beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Durch starkes Glühen wird es kristallinisch und ist dann selbst in den starken Säuren, Schwefelsäure, Salzsäure und Flußsäure unlöslich; auch die Alkalilaugen sind ohne Einwirkung. Nur durch schmelzende Alkalihydroxyde, Karbonate und Bisulfate wird es unter Bildung der entsprechenden Alkalisalze aufgeschlossen.

Niobsäure.

Um aus dem nach obiger Methode dargestellten Niobpentoxyd die hydratische Niobsäure zu gewinnen, schmilzt man dasselbe mit dem doppelten Gewichte reinen Kaliumkarbonates, kocht die Schmelze mit Wasser aus, schmilzt das Unlösliche nochmals mit Kaliumkarbonat und fällt aus den vereinigten und filtrierten Lösungen die Niobsäure mit Salzsäure aus. Sie wird ausgewaschen und in breiförmigem Zustande aufbewahrt.

Eigenschaften: Weisse Substanz, welche verhältnismässig leicht in Mineralsäuren (insbesondere in Kieselfluorwasserstoffsäure) löslich ist.

Niobnitrid, Nb_3N_5.

Nach W. Muthmann, L. Weiss und R. Riedelbauch[1]) erhitzt man zur Darstellung von Niobnitrid fein gepulvertes Niob in völlig reinem Stickstoff längere Zeit (bei Anwendung von 100 mg des Metalls etwa 20—25 Stunden) auf helle Rotglut. Soll die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes einigermassen der Formel Nb_3N_5 entsprechen, so muss der angewandte Stickstoff (aus Natriumnitrit und Chlorammonium) mit saurem Ferrosulfat gewaschen, mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und (zur völligen Entfernung von Sauerstoff und von Stickoxyden) über glühenden Eisendraht und glühende Kupferspiralen geleitet werden. Die Ausführung des Versuches geschieht so, dass man das Niob im Verbrennungsrohr im Porzellanschiffchen erhitzt, oder auch in einem Platinfolienofen von Heräus, der eine innen glasierte Porzellanröhre mit Schiffchen aufnimmt, welche mit starkem Platindraht (zur Verhütung des Anschmelzens) umwickelt sind. In letzterem Falle kann im Rohr ein kleiner Ueberdruck mit Hilfe eines am Schluss des Systems angebrachten Quetschhahnes aufrecht erhalten werden. Hinter das Rohr werden noch zwei mit Stickstoff gefüllte Flaschen geschaltet. Die Aufnahme von Stickstoff ist

[1]) Ann. **355** (1907) 92.

bei 1200 und 1300° geringer als bei 1000°; sie beginnt schon bei dunkler Rotglut und erfolgt ohne Aufglühen.

Eigenschaften: Samtschwarzes, luftbeständiges Pulver. Siedendes Wasser ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Beim Erhitzen der Substanz an der Luft entsteht unter Aufglühen Niobpentoxyd. Durch Kochen mit Kalilauge wird die Verbindung nicht angegriffen; erst durch schmelzendes Alkali wird unter Stickstoffentwicklung Zersetzung herbeigeführt.

Niobpentafluorid, NbF_5.

Niobpentafluorid stellt man nach O. Ruff[1]) dar durch Vereinigung der Elemente. Die Fluorierung geschieht mit elementarem Fluor in einem einseitig zu einer Röhre von 0,5 cm Durchmesser verengten Platinrohr von 25 cm Länge und 1,2 cm Weite. Der mittlere Teil des Platinrohres, welcher das grob zerstossene, nach dem Goldschmidtschen Verfahren aus Niobpentoxyd erhaltene Niob in einem Schiffchen enthält, befindet sich in einem Asbestkasten; der herausragende Teil mit dem verjüngten Ende wird durch eine Bleischlange gekühlt und mit Siegellack an eine gläserne Vorlage angedichtet, welche etwa mechanisch mitgerissenes Niobfluorid aufnehmen soll; an die Vorlage schliesst sich ein mit Natriumfluorid zur Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit beschicktes Trockenrohr.

Zur Einleitung der Reaktion genügt es, das Platinrohr mit der direkten Flamme an der Stelle, wo sich das Niob befindet, leicht zu erwärmen. Die Reaktion setzt sofort ein und kommt erst dann zum Stillstand, wenn nahezu alles Niob verbraucht ist, was man daran erkennt, dass das Platinrohr freiwillig erkaltet. Lässt sich durch erneutes Erwärmen die Reaktion nicht wieder dauernd in Gang bringen, so wird das Asbestkästchen auf 250° erhitzt; unter diesen Bedingungen destilliert dann das in dem Schiffchen noch enthaltene Niobpentafluorid, welches die vollständige Fluorierung des noch vorhandenen Niobs verhindert, in den vorderen gekühlten Teil des Platinrohres. Im Schiffchen bleibt etwas Aluminiumfluorid, welches aus dem beim Goldschmidtschen Verfahren erhaltenen Metall stammt, zurück. Das durch etwas Platintetrafluorid gelb gefärbte Niobpentafluorid wird nach Beendigung der Reaktion mit einem eisernen Spatel unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit in ein völlig trockenes, etwa 1 cm weites Glasrohr von etwa 25 cm Länge, welches in seinem unteren Teil bei etwa 5 cm etwas eingezogen wurde, herausgestossen und möglichst vollständig in den unteren Teil gebracht. 2—3 cm über der Verengung wird das Rohr mit einer Bleischlange umwunden und gekühlt, dann eben bis über die Verengung in ein Schwefelsäurebad getaucht und an der Quecksilberpumpe evakuiert. Bei einer

[1]) Ber. 42 (1909) 492.

Temperatur des Schwefelsäurebades von ca. 100—110° destilliert das Niobpentafluorid nach der gekühlten Stelle des Glasrohres, erstarrt sofort und setzt sich in Form farbloser, stark lichtbrechender Kristalle fest. Ausbeute ca. 75% reines Niobpentafluorid.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende, anscheinend monokline Kristalle (meist Prismen), die bei 72—73° schmelzen. Bei 760 mm Druck siedet das Salz in Glasgefässen bei ca. 236°. Sehr hygroskopisch; zerfliesst in wenigen Augenblicken an der Luft und löst sich in Wasser klar ohne Ausscheidung von Niobsäure auf; beim Eintragen des Fluorides in Natronlauge wird ein Fluoroxyniobat gefällt. Aus der Lösung des Fluorides in Wasser fällen Natronlauge und Ammoniak Niobsäure aus; diese scheidet sich auch beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Niobtrichlorid, $NbCl_3$.

Man leitet nach H. E. Roscoe[1]) die Dämpfe von Niobpentachlorid durch eine glühende Röhre. Das Pentachlorid zersetzt sich und an den Wänden der Röhre bildet sich ein schwarzer, kristallinischer, jodähnlicher Anflug von Niobtrichlorid.

Eigenschaften: Schwarze, metallglänzende, dem Jod ähnliche Krusten, aber auch lange, Dichroismus zeigende Nadeln. Die Verbindung ist nicht flüchtig, auch nicht zerfliesslich und wird weder durch Wasser noch durch Ammoniak zersetzt; in Berührung mit Salpetersäure wird es in Niobsäure übergeführt.

Niobpentachlorid, $NbCl_5$.

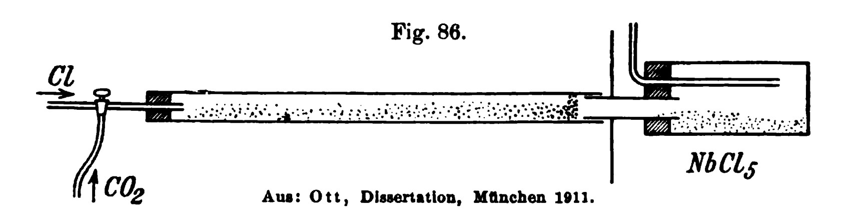
20 g feingepulverte Niobsäure werden nach F. Ott[2]) mit der vierfachen Menge Zuckerkohle innig gemischt und im Windofen ungefähr 2 Stunden geglüht. Die entstandenen Reduktionsprodukte werden noch warm in ein 1 m langes Porzellanrohr von 30 mm lichter Weite gefüllt. An dem hinteren Ende derselben wird ein kurzes Glasrohr von 28 mm äusserem Durchmesser und 100 cm Länge mit in Wasserglas getränktem Asbest gegen das Porzellanrohr abgedichtet. Es stellt eine Verbindung mit einem Glaszylinder von 15 cm Länge und 62 mm lichter Weite her, welcher als Vorlage für das übergehende Chlorid dient. Ein Gasabzugsrohr, das nahezu bis an den Boden des Zylinders reicht, ist mit einer Trockenflasche und mit einem Absorptionsgefäss für Chlor verbunden. Eine auf dem Glasrohr sitzende Asbestplatte schützt den Glaszylinder vor zu hoher Erwärmung. An dem vorderen Ende des Porzellanrohres

[1]) Chem. News **37**, 25; J. B. **1878**, 299.
[2]) Dissertation, München 1911.

ist durch einen Kork ein Dreiweghahn angesetzt, der an eine Kohlensäurebombe und einen Chlorentwicklungsapparat derart angeschlossen ist, dass abwechselnd Kohlendioxyd und Chlor durchgeleitet werden kann. Letztere Gase müssen durch mehrere mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen getrocknet werden. Luft muss ausgeschlossen werden, weil sie die Bildung von Oxychlorid veranlassen würde, das die Röhre verstopfen könnte; vorhandene Feuchtigkeit würde das gebildete Niobchlorid rasch in Niobsäure und Chlorwasserstoff zersetzen.

Bei Beginn des Versuches verdrängt man durch einen raschen Kohlensäurestrom die Luft vollständig aus der Röhre und glüht letztere hierauf auf einem Verbrennungsofen aus. Ist nun auch die Feuchtigkeit völlig entfernt, so lässt man die Röhre unter fortwährendem Durchleiten von Kohlendioxyd erkalten und schaltet schliesslich den Chlorentwicklungsapparat ein, nachdem vorher schon aus allen seinen Teilen die Luft durch Chlor ausgetrieben worden ist. Erscheint die Röhre und die an sie an-

Fig. 86.



Aus: Ott, Dissertation, München 1911.

geschlossene Trocknungsvorlage intensiv gelbgrün, d. h. ist alles Kohlendioxyd durch Chlor ersetzt, so wird das zu chlorierende Produkt allmählich auf 200° erhitzt. Die Einwirkung des Chlors muss bei einer Temperatur erfolgen, die nicht über den Siedepunkt des Niobchlorides (240°) steigt, da sonst die Bildung des Oxychlorides begünstigt würde. Hört die Absorption des Chlors durch das Gemisch auf, was ungefähr nach einer Stunde der Fall ist, dann wird höher erhitzt und ein stärkerer Chlorstrom durchgeleitet. Die Temperatur darf jedoch auch dann 400° nicht überschreiten, damit ev. gebildetes Oxychlorid nicht mit dem Niobpentachlorid fortsublimiert.

Der übergehende Niobchloriddampf verdichtet sich in dem kalten leeren Teil der Röhre zu gelben, nadelförmigen Kristallen; gleichzeitig übersublimiertes weisses Oxychlorid erteilt dem Chlorid einen helleren Ton.

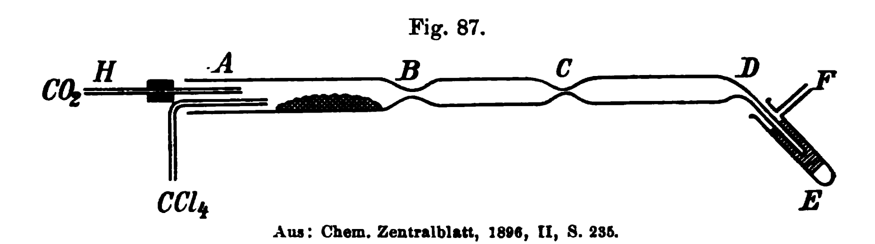
Eigenschaften: Die Verbindung bildet gelbe, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 194°; sie siedet bei 240,5°. Sie ist löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Durch Zersetzung an feuchter Luft verursacht sie dicke Nebel von Chlorwasserstoff. Wasser veranlasst vollkommene Spaltung in Niobsäure und Chlor-

wasserstoff. Konzentrierte Schwefelsäure (und konzentrierte Salzsäure) löst die Verbindung beim Erwärmen unter Chlorwasserstoffentwicklung auf; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich durch Hydrolyse der grösste Teil des Niobs als Oxydhydrat aus.

Nioboxychlorid, $NbOCl_3$.

Nioboxychlorid lässt sich nach Delafontaine und C. E. Linebarger[1]) bequem in grösseren Mengen auf folgende Weise erhalten: In eine schwer schmelzbare Glasröhre (s. Fig. 87) wird in den etwa 40 cm langen Teil AB Niobpentoxyd gebracht. Darauf wird die Luft durch trockene Kohlensäure verdrängt und der mit dem Oxyd beschickte Teil der Röhre in einen Verbrennungsofen auf etwa 440° erhitzt. Gleichzeitig werden die Verengungen B und C auf beginnende Rotglut erhitzt, um einer Verstopfung der Apparatur vorzubeugen. Nach Absperrung des

Fig. 87.



Aus: Chem. Zentralblatt, 1896, II, S. 235.

Kohlensäurestromes bei H wird langsam Kohlenstofftetrachlorid zum Niobpentoxyd überdestilliert. Das bei D angeschlossene Röhrchen E enthält Glaswolle oder Asbest, wodurch mitgerissenes Chlorid zurückgehalten wird; an F schliesst sich eine Schwefelsäuretrockenflasche. Niobpentachlorid, als das flüchtigere Produkt, verdichtet sich in CD, während Nioboxychlorid in BC sich ansammelt. Ist die Reaktion in AB beendet, so wird wieder Kohlendioxyd durch das Rohr geleitet und BC nur soweit erhitzt, dass das hier noch vorhandene Pentachlorid nach D sublimiert. In BC bleibt fast reines Nioboxychlorid zurück, während das Niobpentachlorid nicht rein erhalten wird, sondern beträchtlichere Mengen der ersteren Verbindung beigemengt enthält.

Eigenschaften: Weisse, seidenglänzende, strahlige Masse, die in geschlossenem Rohr unter Bildung von seidenglänzenden Nadeln sublimiert. Die Verbindung verflüchtigt sich bei etwa 400°, ohne zu schmelzen. Durch Wasser wird sie wie das Pentachlorid zu Niobpentoxyd und Chlorwasserstoff zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure, in Alkohol und Alkalien ist sie löslich, nicht dagegen in konzentrierter Salzsäure.

[1]) J. Am. Chem. Soc. 18 (1896) 532.

Niobpentabromid, $NbBr_5$.

Zur Darstellung von Niobpentabromid nach William M. Barr[1]) bereitet man sich zuerst Niobmetall nach dem Goldschmidtschen Verfahren. Die erhaltenen Metallkügelchen werden nach Behandlung mit Säure gewaschen, getrocknet und dann zu einem feinen Pulver zerstossen. Letzteres bringt man in einem Schiffchen in eine schwer schmelzbare Verbrennungsröhre und setzt es der Einwirkung von Bromdampf aus. In der Kälte tritt keine Reaktion ein; erhitzt man aber allmählich, so zeigen sich dunkle, rote Dämpfe über dem Schiffchen und etwa 30 cm von der Erhitzungsstelle entfernt verdichten sich dieselben zu einem dunklen, roten Pulver, während nahe am Schiffchen dunkle rote Kristalle sich ansammeln. Das Pulver und die Kristalle werden nach dem Erkalten der Röhre in einem Glasröhrchen, das mit Stickstoff gefüllt ist, aufbewahrt.

Eigenschaften: Fein kristallinisches, dem roten Phosphor ähnliches Pulver; nach dem Schmelzen wieder kristallisiert, bildet die Verbindung dunkelgranatrote Prismen. Sie schmilzt bei etwa 150° und destilliert in einer Stickstoff- oder Kohlensäureatmosphäre bei ca. 270° ohne Zersetzung. An der Luft raucht sie stark und geht zunächst in gelbes Oxybromid und dann in Oxyd über. Durch Wasser wird sie unter starker Wärmeentwicklung zersetzt. Sehr hygroskopisch; nimmt an der Luft eine beträchtliche Menge Wasser auf, bevor die Zersetzung vollständig ist.

Tantal, Ta.

I. Verarbeitung des Tantalites auf Kaliumtantalfluorid.

Feinst gepulverter Tantalit wird mit dem 3—6fachen Gewicht Kaliumbisulfat oder Natriumbisulfat durch langsames Schmelzen in einer Platinschale — oder bei grösseren Mengen in einer gusseisernen Schale — aufgeschlossen, bis die ganze Masse weiss oder gelb erscheint und keine unzersetzten dunklen Anteile mehr zu erkennen sind; wenn nötig, kann man zur Regeneration des Bisulfates von Zeit zu Zeit vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure eintragen. Die erkaltete Schmelze wird grob zerschlagen und in Steinguttöpfen mit Wasser unter Einleiten von Dampf mehrmals ausgekocht. Man lässt absetzen und hebert die Lösung von der zum grössten Teile hinterbleibenden schwefelsäurehaltigen Niob- und Tantalsäure ab. Die noch möglicherweise durch Zinnsäure, Wolframsäure, Titansäure, Kieselsäure und Eisenoxyd verunreinigten Edelsäuren werden feucht mit Schwefelammonium behandelt, die Sulfosalze von Zinn

[1]) J. Am. Chem. Soc. **30** (1908) 1671; C.-B. **1909**, I, 435.

und Wolfram ausgezogen, die durch gebildetes Eisensulfid schwarz gewordenen Edelsäuren mit verdünnter Salzsäure behandelt und endlich noch einmal mit Bisulfat in Platingefässen geschmolzen und mit Wasser gründlich ausgelaugt und getrocknet. Zur Entfernung der noch anhängenden Schwefelsäure mengt man zweimal mit dem zehnten Teile festem Ammonkarbonat, kalziniert, zieht mit Wasser aus und trocknet.

Zur Trennung von Tantal und Niob werden nach Ruff[1]) 100 g der so erhaltenen Edelsäuren in einer Platinretorte am Rückflusskühler in 206,6 g 40proz. Flußsäure gelöst. Dann werden 86,9 g Fluorkalium zugegeben, hierauf wird eingedampft, bis sich an der Oberfläche Kristalle von sauerem Kaliumfluorid auszuscheiden beginnen; diese bringt man durch kleine Mengen Wasser wieder in Lösung und lässt dann kristallisieren. Der abgeschiedene Kristallbrei wird durch Absaugen auf einem Platintiegel in eine paraffinierte Saugflasche, ev. auf einem Koliersack, von der Mutterlauge getrennt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das so erhaltene Gemenge von Kaliumtantalfluorid und Kaliumniobfluorid bzw. Oxyfluorid wird in Platin am Rückflusskühler auf 49 g mit 51 g 0,8proz. Flußsäure 2 Stunden ausgekocht, die heisse Lauge über einer geheizten Platinschale durch einen Koliersack abgepresst, das hinterbleibende Rohtantalsalz getrocknet, gepulvert und zweimal mit heissem Wasser durchgerührt (auf 157 g des Salzgemisches verwendet Ruff zweimal je 250 ccm Wasser), kalt filtriert und das Reintantalsalz bei 100—120° getrocknet.

II. Tantalmetall.

Die Aufgabe, reines metallisches Tantal herzustellen, ist erst in den letzten Jahren durch ausgedehnte, von technischer Seite betriebene Untersuchungen befriedigend gelöst worden. Die Einzelheiten der ausgearbeiteten Verfahren sind nicht bekannt geworden, doch lassen sich aus veröffentlichten Abhandlungen, sowie aus Patentansprüchen folgende Anhaltspunkte gewinnen:

1. Elektrolytische Reduktion von Tantaltetroxyd nach Werner von Bolton[2]).

Aus durch Anrühren mit Paraffin plastisch gemachter Tantalsäure werden Stäbchen geformt. Dieselben werden in Kohlepulver eingebettet, einige Stunden auf 1700° erhitzt, die kompakt gewordenen Stäbchen aus braunen TaO_2 von gleichmässigem Querschnitt werden an jedem Ende mit Platindraht innig umwickelt und in der Art einer elektrischen Glühlampe in eine Glaskugel eingeschmolzen, die evakuiert werden kann. Bei

[1]) Z. anorg. Chem. 72 (1911) 329.
[2]) Z. Elektrochem. 11 (1905) 45.

einem Druck von weniger als 20 mm Quecksilber wird Wechselstrom hindurchgeleitet und unter fortwährendem Evakuieren die Temperatur allmählich gesteigert; nach mehrstündigem Weissglühen erhält man einen grauen, biegsamen, rein metallischen Draht.

2. Elektrisches Umschmelzen von pulverförmigem metallischem Tantal[1]).

Ein Gemenge von 3 Teilen Kaliumtantalfluorid und 1 Teil Natriummetall wird in einem eisernen Tiegel unter einer Decke von geschmolzenem Chlornatrium bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt. Man lässt dann den Tiegel erkalten. Sein Inhalt wird mit Wasser ausgezogen und das zurückbleibende Metall mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Das erhaltene Pulver wird zur Entfernung der beigemengten Oxyde, welche leichter flüchtig sind, in passende Formen gepresst und die so leitend gewordene Masse im elektrischen Vakuumofen im Lichtbogen eingeschmolzen, wobei man das unreine Tantal als Anode, reines Tantal oder ein anderes Metall, z. B. Silber, als Kathode verwendet. Man erhält glänzende. blasenfreie Reguli von platingrauer Farbe.

3. Reduktion von Tantalsäure mit Kohle.

Die Reduktion von Tantalsäure mittels Kohle nach Moissan[2]) führt zu kohlehaltigem Tantal. Ein Gemenge von Tantalpentoxyd und geglühter Zuckerkohle im Verhältnis von $Ta_2O_5 : 5C$ wird in Stäbchen gepresst und stark geglüht. Die gebrannten Stäbchen werden in einem Graphitrohr in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Strom von 800 Amp. und 60 Volt 10 Minuten lang erhitzt. Die von dem Metall, das günstigsten Falles 0,5% Kohlenstoff enthält, aufgenommenen geringen Mengen Wasserstoff können durch Umschmelzen im Vakuum beseitigt werden.

Eigenschaften: Das nach Moissan erhaltene Tantal stellt eine glänzende metallische Masse von kristallinischem Bruch dar, welche stark karbidhaltig ist, Glas und Stein ritzt und ein spez. Gew. von 12.79 besitzt. Schmp. 2850°. Dagegen bildet das von Werner von Bolton dargestellte reine Metall in geschmolzenem und erstarrtem Zustande glänzende Reguli von platingrauer Farbe, die sich zu feinstem Blech auswalzen und zu Draht von 0,03 mm Durchmesser ausziehen lassen. Spez. Gew. des aus Kaliumtantalfluorid reduzierten Metalles mit 98,6% Tantal 14,08; durch längeres Glühen oder Umschmelzen wird das Metall dichter, kristallinisch, glitzernd, besitzt aber nur mehr geringe Zerreissfestigkeit.

Tantalmetall läuft an der Luft erhitzt bei etwa 400° gelb an und bedeckt sich allmählich mit einer oberflächlichen Schicht von weissem

[1]) Z. Elektrochem. **11** (1905) 45.

[2]) Compt. rend. **134** [1902] 211.

Oxyd. Es ist unlöslich in den gewöhnlichen Säuren, langsam löslich unter Wasserstoffentwicklung in Flußsäure; es wird leicht angegriffen von einer Mischung von Flußsäure und Salpetersäure. Seine Oberfläche lässt sich durch verdünnte Flußsäure gut ätzen und aus dem Aussehen des Schliffes wird am besten seine Reinheit beurteilt.

Tantalpentoxyd, Ta_2O_5.

Bei 100° getrocknetes Kaliumtantalfluorid wird mit dem doppelten Gewichtsteil konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale durchfeuchtet, das Gemenge über freier Flamme erhitzt, bis es wieder fest geworden ist, der Rückstand nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgezogen, mehrmals dekantiert, endlich sorgfältig ausgewaschen, kalziniert, zweimal mit dem zehnten Teile an festem Ammonkarbonat gemischt und stark geglüht.

Eigenschaften: Weisses, geschmackloses, gegen Lackmus indifferentes, unschmelzbares Pulver. Spez. Gew. 7,05—7,53. Unlöslich in Wasser und den meisten Säuren, löslich in Flußsäure oder überschüssigem, schmelzendem Kaliumbisulfat.

Prüfung.

Die Abwesenheit von Titansäure oder Niobsäure wird dadurch bewiesen, dass bei Behandlung mit Zuckerstaub und verdünnter Schwefelsäure weder eine violette noch eine braune Färbung auftritt.

Uebertantalsäure, $HTaO_4 \cdot nH_2O$.

10 g Tantalsäure werden nach P. Melikoff und L. Pinarjewsky[1] mit 20—30 g Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen; die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und mit wenig Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt. Von geringen Mengen Silber wird abfiltriert, mit 15 g Perhydrol, nach einiger Zeit mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und der fein kristallinische Niederschlag von Kaliumpertantalat ($K_3TaO_8 \cdot {}^1/_2H_2O$) abfiltriert und mit Alkohol und Aether gewaschen. Zur Darstellung der freien Säure werden die Kristalle in wenig kaltem Wasser gelöst, die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, der Niederschlag auf dem Filter zuerst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften: Weisse, pulverige Substanz, welche beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff abspaltet.

[1]) Z. anorg. Chem. 20 (1899) 345.

Tantalpentafluorid, TaF_5.

Zu Tantalchlorid, das sich in einem Platinkolben mit passendem Helm und Rückflusskühler befindet, wird nach Ruff[1]) unter Kühlung und Ausschluss von Feuchtigkeit wasserfreie Flußsäure hineindestilliert; dann wird nach $^1/_2$ Stunde zur Vervollständigung der Reaktion 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und endlich die überschüssige Flußsäure abdestilliert. Das zurückbleibende Tantalfluorid wird zur Reinigung bei 300—400° in einen Platinfingertiegel hineindestilliert.

Eigenschaften: Farblose, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 97° und Sdp. 229°; sie reagieren mit Wasser heftig und ergeben eine klare Lösung, die erst nach dem Eindampfen in Wasser Oxyfluoridhydrat hinterlässt.

Tantaldichlorid, $TaCl_2 \cdot 2H_2O$.

7,2 g Tantalpentachlorid und 15,2 g 3proz. Natriumamalgam werden nach M. C. Chabrié[2]) in ein gut getrocknetes Rohr aus Jenaerglas gebracht. Die Masse erhitzt sich von selbst; nach einiger Zeit evakuiert man und erhitzt auf Rotglut. Der Rohrinhalt wird nach dem Erkalten in eine Porzellanschale, welche mit Salzsäure angesäuertes, ausgekochtes Wasser enthält, geschüttet, die Lösung rasch filtriert und im Vakuum konzentriert, das abgeschiedene Kristallpulver mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Grünes, kristallinisches, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver.

Tantalpentachlorid, $TaCl_5$.

1. Ein Gemenge von 1 Teil Tantalsäure und $2^1/_2$ Teilen Kohle wird nach R. Hermann[3]) im Porzellantiegel ausgeglüht, noch warm in ein Quarzrohr gebracht und unter Durchleiten von trockener Kohlensäure gelinde erhitzt. Dann wird die Kohlensäure durch mit Schwefelsäure getrocknetes Chlor verdrängt und das gebildete Tantalchlorid im Chlorstrome umsublimiert.

2. 20 g Tantalsäure werden nach Ruff[4]) in einem weiten Quarzrohr unter Darüberleiten von trockener Kohlensäure durch gelindes Glühen vollständig entwässert; dann werden bei dunkler Rotglut Dämpfe von Tetrachlorkohlenstoff darüber geleitet. Das gebildete Tantalchlorid wird

[1]) Z. anorg. Chem. **72** (1911) 329.
[2]) Compt. rend. **144** (1907) 804.
[3]) J. prakt. Chem. **65** (1855) 54, 81.
[4]) Z. anorg. Chem. **72** (1911) 329.

durch schwaches Erwärmen von beigemengten Chlorverbindungen des Kohlenstoffes befreit.

Eigenschaften: Rein weisse, kristallinische, äusserst hygroskopische Masse, welche bei 211,3° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. bei 241,6° siedet. Spez. Gew. bei 27° 3,68. Es ist löslich in absolutem Alkohol, wird durch Wasser in Tantalsäure und Salzsäure zersetzt.

Tantalpentabromid, $TaBr_5$.

Ein Gemenge von gleichen Teilen ausgeglühter Tantalsäure und geglühter Zuckerkohle wird nach W. v. Henzen[1]) durch Erhitzen in einem mit Phosphorpentoxyd getrockneten Kohlensäurestrome vollständig entwässert; dann leitet man bei starker Rotglut Bromdampf darüber und sublimiert das Produkt in Kohlensäureatmosphäre bei niederer Temperatur um.

Eigenschaften: Gelbe Lamellen. Schmp. etwa 240°, Sdp. etwa 320°. Spez. Gew. 4,67. Mit Wasser entsteht Bromwasserstoff und Tantalsäure.

Mangan, Mn.

1. Nach E. Glatzel[2]) lässt sich metallisches Mangan schnell und sicher, in schönem Regulus und fast völlig rein auf folgende Weise erhalten:

Man entwässert kristallisiertes Manganchlorür in einer Porzellanschale durch Erhitzen, pulvert die erhaltene Masse und mischt 100 g des Pulvers mit 200 g gut getrocknetem und zerkleinertem Chlorkalium innig zusammen. Man schüttet dieses Gemisch in einen hessischen Tiegel und stampft es etwas zusammen, bedeckt den Tiegel lose mit einem Deckel und schmilzt dann die Masse in einem Windofen ein, wozu nur eine mässige Hitze erforderlich ist. Sobald der Tiegelinhalt eben geschmolzen ist, sich aber auf keinen Fall bereits so hoch erhitzt hat, dass er in weissen Nebelmassen zu verdampfen beginnt, nimmt man den Deckel ab und wirft in 4—5 Portionen 15 g Magnesium in Stückform (jedes Stück 3—4 g schwer) in Zwischenräumen von 2—3 Minuten hinein. Das Magnesium taucht nach kurzer Zeit in die geschmolzene Masse unter und es vollzieht sich die Einwirkung gewöhnlich ohne jegliches Geräusch. Ist der Tiegel schon so hoch erhitzt, dass die Schmelze bereits in weissen Nebeldämpfen zu verdampfen beginnt, so erfolgt beim Hineinwerfen des Magnesiums in diese

[1]) J. Am. Chem. Soc. **32** (1910) 729.

[2]) Ber. **22** (1889) 2857.

überhitzte Masse die Reaktion so heftig, dass der Inhalt des Tiegels herausgeschleudert würde. In diesem Falle lässt man zunächst den Tiegel so weit abkühlen, bis sich die Masse in demselben wieder in ruhigem Fluss und in dunkler Rotglut befindet und setzt dann erst das Magnesium hinzu. Nach erfolgter Einwirkung des Magnesiums auf die Masse bedeckt man den Tiegel wieder mit dem Deckel, erhitzt noch einmal scharf und überlässt den Tiegel dann sich selbst, bis der Ofen völlig abgekühlt ist. War die durch das Scharffeuer erzeugte Hitze nicht zu gross, so findet man beim Zerschlagen des Tiegels am Boden desselben einen wohlgeflossenen Regulus unter einer Schlacke vor, die oben rosa, nach unten aber grauschwarz gefärbt ist und aus Chlorkalium, sowie unzersetztem, überschüssig angewendetem Manganchlorür und aus Metallkügelchen besteht, welche mit dem Regulus nicht zur Vereinigung gelangt sind; war die Hitze im Ofen jedoch sehr hoch, so ist das Chlorkalium nebst dem unzersetzten Manganchlorür völlig verdampft und der Regulus findet sich oberflächlich etwas oxydiert ohne Schlackenbedeckung vor. In letzterem Falle ist die Ausbeute grösser, da hiebei gesonderte Metallteilchen nicht auftreten, sondern die ganze Menge Mangan zu einem einzigen Stück vereinigt ist. Bei Anwendung der angegebenen Menge Manganchlorür, Chlorkalium und Magnesium erhält man 20—25 g Mangan.

Das so dargestellte Mangan lässt sich durch einen einzigen kräftigen Hammerschlag in mehrere Stücke zerteilen, welche auf den frischen Bruchflächen uneben, weissgrau und metallisch glänzend sind. In einer mit einem Glasstöpsel versehenen Flasche aufbewahrt, behält das Metall den metallischen Glanz mehrere Monate lang.

2. Man reduziert Manganoxyd bei Weissglut durch metallisches Aluminium, wobei man die Reaktion durch Anwendung eines Magnesiumbandes und einer Zündkirsche in Gang bringt. Die anzuwendende Zündkirsche besteht aus einer Mischung von Bariumsuperoxyd und Aluminium.

Nach Riesenfeld[1]) lässt sich dieses aluminothermische Verfahren im kleinen folgendermassen ausführen: Man schüttet in einen Kohletiegel 75 g Manganoxyd-Aluminiummischung[2]), überschichtet dieselbe sorgfältig mit einer dünnen Schicht Entzündungsgemisch und drückt in die Mitte leicht eine Zündkirsche, so dass ihr Magnesiumband nach oben ragt. Dasselbe wird durch ein Streichholz oder besser durch einen Bunsenbrenner

[1]) Riesenfeld, Anorg.-chem. Praktikum, S. 105.

[2]) Die gebrauchsfertige Manganoxyd-Aluminiummischung, das Entzündungsgemisch und die Zündkirsche, beide aus einem Gemisch von Bariumsuperoxyd und Aluminium bestehend, sind von M. Kähler und Martini, Berlin W., zu beziehen. Einen hierzu praktischen Kohletiegel von 16,5 cm Höhe und 9,5 cm Durchmesser kann man bei Dr. A. Lessing, Nürnberg, beziehen; Aluminiumpulver (Aluminiumgriess) liefert die Magnesium- und Aluminiumfabrik Hemelingen bei Bremen.

entzündet. Ist die Reaktion vorüber, so wird der Tiegel nach dem Erkalten auseinandergenommen und der entstandene Regulus von reinem Mangan sorgfältig von der ihn umgebenden Schlacke befreit.

3. Zur Darstellung vollkommen reinen Mangans eignet sich nach O. Prelinger[1]) eine elektrolytische Methode, bei welcher zunächst Manganamalgam gewonnen wird. Man elektrolysiert 75 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten reinen Manganchlorürlösung durch den Strom einer kleinen Dynamomaschine, mittels welcher man mit 11 Volt Klemmenspannung bei Einschaltung des beschickten Elektrolysierungsgefässes einen Strom erzielt, der 22—23 ccm Knallgas in der Minute liefert. Als Kathode dient gereinigtes Quecksilber (auf obige Menge 20 ccm), zu welchem ein durch den Boden des Gefässes geführter Platindraht den Strom leitet. Als Anode verwendet man einen Platin-Rhodiumdraht (mit 40% Rhodium), als Diaphragma einen kleinen Tonzylinder. Während der Elektrolyse steigt die Temperatur der Flüssigkeit bis auf ungefähr 70° und erhält sich auf derselben Höhe, bis die Elektrolyse abgebrochen wird. Nachdem man 5—6 Stunden elektrolysiert hat, unterbricht man den Strom, giesst die überstehende Manganchlorürlösung ab und wäscht das Amalgam im Elektrolysierungsgefäss durch einen kräftigen Strahl der Wasserleitung tüchtig ab, was bei schneller Ausführung ohne die geringste Aenderung des Amalgams vorgenommen werden kann. Dann presst man das so erhaltene breiförmige Amalgam zur Entfernung des überschüssigen Quecksilbers zwischen Leinwand leicht ab und bewahrt den Rückstand in einem Chlorkalziumexsikkator, dessen Luft durch Wasserstoff verdrängt ist, auf.

Das auf diese Weise erhaltene schiefergraue Manganamalgam, das noch etwas Quecksilber enthält, wird in reinem, sauerstoffreiem Wasserstoffstrom geglüht, wodurch das Quecksilber vollkommen abgegeben und reines, auch wasserstoffreies Mangan erhalten wird. Damit das Metall nicht pyrophore Eigenschaften besitzt, und man auch sicher ist, alles Quecksilber zu verflüchtigen, erhitzt man am besten bis auf schwache Rotglut. Das Mangan bleibt als schiefergraue, poröse Masse zurück.

Eigenschaften: Mangan ist ein sehr schwer schmelzbares, hartes, politurfähiges, glänzendes Metall von grauweisser Farbe mit einem Stich ins Rötliche. Spez. Gew. 7,42. Schmp. 1245°. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt sich das Mangan. Infolge seiner grossen Affinität zu Sauerstoff oxydiert es sich an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zersetzt, in gepulvertem Zustande, je nach seiner Bereitungsweise, mehr oder minder leicht Wasser, sogar bei einer Temperatur, die wenig über 20° liegt. Säuren lösen das Metall leicht unter Wasserstoffentwicklung.

---

[1]) Monatsh. **14** (1893) 353.

Das sehr reine, nach dem Goldschmidtschen aluminothermischen Verfahren erhaltene Mangan zeigt an Wismut erinnernde Anlauffarben, ist sehr spröde und lässt sich mit dem Hammer leicht zerkleinern. Es schmilzt bei 1245°. An der Luft hält es sich unbegrenzt lange.

Manganooxyd, MnO.

Manganoxydul.

1. Manganoxydul erhält man durch Erhitzen von künstlichem Braunstein auf 280° und Ueberleiten von Wasserstoff; ebenso liefert das bei niedriger Temperatur dargestellte Manganoxyduloxyd bei gleicher Behandlung schon bei 260° Manganoxydul[1]).

2. Eine bei 60° gesättigte Kaliumpermanganatlösung wird nach Kessler[2]) in heisse, gesättigte, überschüssige Oxalsäurelösung, welche zuerst mit Essigsäure versetzt wird, gegossen. Der entstandene Niederschlag von Manganooxalat wird in einer verschliessbaren Flasche mit so viel Wasser geschüttelt, dass nach dem Absetzen etwa $^2/_3$ der Höhe der Flüssigkeit abgezogen werden kann. Man ersetzt die abgegossene Flüssigkeit durch destilliertes Wasser, schüttelt wieder, lässt absetzen, giesst ab und wiederholt diese Operation etwa zwanzigmal; dann wird das oxalsaure Salz in einer Platinschale getrocknet, unter Umrühren geröstet und in einem Platinschiff in einer Platinröhre über einem Gebläse in einem Strom von reinem und trockenem Wasserstoff zersetzt.

Eigenschaften: Manganoxydul bildet ein grünlich-graues Pulver, das in Säuren leicht löslich ist. An der Luft erhitzt, bildet es Manganoxyduloxyd.

Manganomanganioxyd, Mn_3O_4.

Manganoxyduloxyd.

Man glüht nach Wright und Luff[3]) Mangankarbonat oder gefälltes Mangandioxyd mehrere Stunden in einer Gebläseflamme bis zur Weissglut. Ueber einer gewöhnlichen, grossen Bunsenflamme bildet sich stets eine Verbindung mit mehr Sauerstoff, als der Formel Mn_3O_4 entspricht.

Eigenschaften: Rotbraunes Pulver, das bei jedesmaligem Erhitzen eine schwarze Farbe annimmt.

---

1) Ann. Chim. Phys. [5] **21** (1880) 232.
2) Z. anal. Chem. **11** (1872) 270.
3) Ber. **11** (1878) 2145.

Mangandioxyd, MnO_2.

Mangansuperoxyd, Braunstein, Pyrolusit, Glasmacherseife.

I. Gewöhnliches.

a) Wasserfrei.

Die Lösung eines reinen Manganosalzes in gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure wird nach Beilstein und Jawein [1]) zum Kochen erhitzt und in dieselbe unter fortwährendem Sieden allmählich Kaliumchlorat in kleinen Anteilen eingetragen. In kurzer Zeit ist alles Mangan gefällt; in einer Probe der abgegossenen Flüssigkeit darf durch Kochen mit Salpetersäure und Zusatz von Kaliumchlorat kein Niederschlag mehr entstehen. Der Niederschlag wird nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften: Das auf diese Weise dargestellte Mangandioxyd ist ein schwarzes Kristallpulver, welches aus mikroskopischen, stahlgrauen, in ganz dünner Schicht purpurrot durchscheinenden Tafeln besteht. Beim Glühen geht es in Manganoxyduloxyd über.

b) Wasserhaltig.

Man gibt nach Otto [2]) zu einer Lösung von Manganchlorür kohlensaures Natrium, bis alles Mangan als Mangankarbonat gefällt ist, fügt dann noch einen Ueberschuss des Natronsalzes hinzu und leitet nun in die Flüssigkeit Chlor ein, so dass die Flüssigkeit noch nach 24 Stunden nach Chlor riecht. Um etwa noch beigemengtes Mangankarbonat zu entfernen, fügt man schliesslich etwas Salpetersäure zu bis zur sauren Reaktion. Man filtriert hierauf und trocknet bei 100°.

Eigenschaften: Das reine Mangandioxydhydrat bildet ein schwarzes bis braunschwarzes, sehr lockeres, stark abfärbendes Pulver. Aus der wasserhaltigen Verbindung lässt sich ohne Sauerstoffverlust kein wasserfreies Mangandioxyd erhalten.

II. Kolloides.

Zur Darstellung benützt man nach Bredig und Merck [3]) die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine Lösung von Kaliumpermanganat ohne Zusatz von Säure oder Alkali. Das Wasserstoffsuperoxyd soll nicht konzentrierter sein als etwa 3proz., die anzuwendende Kaliumpermanganatlösung soll nicht mehr als 16 g im Liter Wasser enthalten. Zur Chämaleonlösung gibt man langsam unter Umschütteln die Wasser-

[1]) Ber. **12** (1879) 1530.

[2]) Ann. **93** (1855) 377.

[3]) Gedenkboek aangeboden aan J. M. van Bemmelen, uitgegeven by C. de Boer jr. Te Helder 1910.

stoffsuperoxydlösung hinzu, bis die violette Farbe des Kaliumpermanganates verschwunden ist und nur mehr die braune Farbe des Kolloides vorhanden ist. Um dies zu erkennen, koaguliert man in einer Probe das Mangandioxyd durch Zugabe eines Tropfens Kochsalzlösung und Kochen, worauf die verdeckende braune Farbe des Kolloides verschwindet und die eventuell noch vorhandene Kaliumpermanganatfärbung sichtbar wird. Die bei der Reaktion entstehende Kalilauge entfernt man durch Dialyse gegen destilliertes Wasser, am besten sogenanntes Leitfähigkeitswasser. Den Fortgang der Dialyse beobachtet man durch Prüfung des Diffusionswassers und des Hydrosoles auf Alkali. Anfangs genügt die Probe mit Phenolphtaleïn; wenn dies jedoch keine Rotfärbung mehr bewirkt, benützt man die Leitfähigkeit. Man dialysiert so lange, bis die spezifische Leitfähigkeit des Kolloidsoles nicht mehr abnimmt. Auf diese Weise erhält man ein Kolloid. dessen Wasser an Reinheit demjenigen des gewöhnlichen destillierten Wassers nahekommt. Alle Glasgefässe, die zur Herstellung und Aufbewahrung des Kolloides Verwendung finden, werden nach sorgfältiger Reinigung ausgedämpft.

Eigenschaften: Das kolloide Mangandioxydhydrosol ist eine scheinbar klare, durchsichtige Flüssigkeit; in verdünntem Zustande hellgelb, geht es mit zunehmender Konzentration in dunkelbraun über. Durch die meisten Elektrolyte, ausser durch Kaliumpermanganat, wird es ausgeflockt.

Manganheptoxyd, Mn_2O_7.

Uebermangansäureanhydrid, Permangansäureanhydrid.

Man löst nach Terreil[1]) Kaliumpermanganat in reiner, mit $^1/_2$ Mol. Wasser verdünnter Schwefelsäure, wobei man Temperaturerhöhung möglichst vermeidet. Die gelbgrüne Lösung wird in eine tubulierte Retorte gebracht, die mit einem abgekühlten Ballon in Verbindung steht. Die Anwendung von organischen Stoffen, auch Kork, ist zu vermeiden. Erwärmt man auf 60—70°, so entwickeln sich purpurrote bis violette Dämpfe, die sich beim Abkühlen zu einer dicken. grünschwarzen Flüssigkeit verdichten. Man kann auf diese Weise nur kleine Mengen in einer Operation herstellen; denn sobald eine gewisse Menge Anhydrid sich gesammelt hat, tritt Zersetzung ein, die von einer schwachen Detonation begleitet ist. Als Rückstand bleibt Mangantrioxyd. Auf Zusatz von Wasser zu der Lösung von Kaliumpermanganat erheben sich ölige Anhydridtröpfchen an die Oberfläche der Flüssigkeit.

Eigenschaften: Nach Terreil bildet Uebermangansäureanhydrid eine grünlichschwarze, dicke, metallisch glänzende Flüssigkeit,

[1]) Bull. soc. chim. **1862**, 40.

die sich bei raschem Erhitzen auf 40—50° lebhaft zersetzt, indem sich Sauerstoff und Mangandioxyd bildet. Es ist sehr unbeständig und entwickelt an der Luft fortwährend Bläschen von ozonisiertem Sauerstoff, der wegen des Gehaltes an Uebermangansäure violette Nebel bildet. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zersetzt sich in der so entstehenden Lösung rasch. In Wasser löst es sich mit violetter Farbe. Wird es über 65° erhitzt, so erfolgt heftige Detonation unter Feuererscheinung und Zerschmetterung des Gefässes.

Manganochlorid, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Manganchlorür, Manganum chloratum.

Manganchlorür ist ein Produkt der Grosstechnik.

Eigenschaften: Hygroskopische, rötliche Kristalle; in Wasser leicht löslich (1:1). Es löst sich auch in Alkohol.

Prüfung[1]).

Sulfat. Die Lösung von 1 g Manganchlorür in 10 ccm Wasser darf durch Zusatz von 1 ccm Salzsäure (1,124) und Bariumchloridlösung nicht verändert werden.

Chlor. Die Lösung von 1 g Manganchlorür in 40 ccm Wasser soll nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht sofort gebläut werden.

Kalk. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) sollen auf Zusatz von 2 ccm Ammoniumoxalatlösung nicht sofort getrübt werden[2]).

Eisen, andere fremde Metalle, Salze von Magnesium und den Alkalien.

a) Wird die Lösung von 1 g Manganchlorür in 15 ccm Wasser mit 1 ccm Salzsäure (1,124) und 3 ccm Chlorwasser versetzt und zum Sieden erhitzt, so darf dieselbe nach dem Erkalten weder auf Zusatz von Kaliumrhodanidlösung sich rot färben, noch durch überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser eine Veränderung erleiden.

b) Fällt man aus einer Lösung von 3 g Manganchlorür in 50 ccm Wasser das Mangan mit Ammoniumkarbonatlösung (5 g Ammoniumkarbonat in 50 ccm Wasser), so darf das Filtrat nach dem Verdampfen und Glühen höchstens 0,001 g Rückstand hinterlassen.

Zink. Die Lösung von 1 g Manganchlorür und 1 g Natriumazetat in 10 ccm Wasser versetzt man mit einigen Tropfen Essigsäure und gibt Schwefelwasserstoffwasser zu. Es soll kein weisser, in Salzsäure löslicher Niederschlag entstehen.

---

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

[2]) Lässt man diese Mischung längere Zeit stehen, so scheidet sich Manganoxalat in nadelförmigen Kristallen aus.

Mangansulfid, MnS.

Manganosulfid.

I. Rosarote Manganosulfide.

1. Rote Sulfide entstehen durch inniges Zusammenreiben von molekularen Mengen Manganosalz mit Natriumsulfid.

Tabelle:				
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	+	$Na_2S \cdot 9H_2O$		rot
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	+	„	„	„
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	+	„	„	„
$MnB_4O_7 \cdot 3H_2O$	+	„	„	„
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	+	„	„	„
$MnCO_3 \cdot H_2O$	+	„	„	„

Die Produkte zeigen verschiedene Farbennuancen, je nach dem Wassergehalt der angewandten Salze. Die erhaltenen Produkte ändern ihre Farben nicht, selbst nicht bei vorsichtigem Erhitzen auf 110°.

2. Man leitet nach Antony und Donnini[1]) in eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung von Ammonium-Manganochlorid Schwefelwasserstoff ein. Um die Bildung von Manganhydroxyd durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die ammoniakalische Mangansalzlösung zu verhindern, stellt man sich diese Lösung in einem Glasballon her, den man zuvor mit reinem Stickstoff füllt. Dann sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur. Das entstandene Manganosulfid wird durch Dekantieren mit Wasser, das man zuvor ausgekocht und mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, gewaschen, bis die Chlorreaktion verschwunden ist. Dann sammelt man den Niederschlag auf einem Filter unter einer Glocke, die stets mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt ist, um eintretende Oxydation zu verhindern; ist alles Wasser abgelaufen, so presst man das Sulfid sofort zwischen Filtrierpapier, bringt es in ein U-Rohr, das mit Kohlendioxyd gefüllt ist, und trocknet es im Kohlensäurestrom, indem man auf 70° erwärmt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Ist das Sulfid gut trocken, so behandelt man es mit Schwefelkohlenstoff, um beigemengten freien Schwefel zu entfernen.

Eigenschaften: Nach obiger Vorschrift dargestelltes Manganosulfid bildet ein rötliches Pulver, das unter dem Mikroskop aus durchsichtigen kleinen Kristallen besteht.

II. Grünes Manganosulfid.

1. Man löst in einem 2 Liter-Becherglase nach Biltz[2]) 40 g kristallisiertes Mangansulfat in 1200 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und

[1]) Gazz. chim. ital. **23** (1893) 562.

[2]) H. und W. Biltz, Uebungsbeispiele.

fügt, während ein lebhafter Strom von Wasserdampf die Lösung passiert, auf einmal ca. 300 ccm gelbes Ammoniumsulfid, aus ca. 20proz. Ammoniaklösung bereitet, hinzu. Das im ersten Augenblicke rötlich erscheinende Mangansulfid wird sofort gelblich und bald dunkelolivgrün. Man wäscht den Niederschlag, der sich vorzüglich absetzt, durch Dekantieren mit siedendem Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt ist, aus und sorgt durch Einleiten von Wasserdampf jedesmal für gute Durchmischung; es gelingt so, innerhalb 1 Stunde die Ammoniumsalze völlig zu entfernen. Geringe Mengen des Sulfides werden dabei zu braunen Manganoxyden oxydiert, die oben auf der Waschflüssigkeit schwimmen und beim Dekantieren abgegossen werden. Schliesslich wird der Mangansulfidschlamm auf einem grossen Saugtrichter schnell abgegossen, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

2. Man verwendet nach Antony und Donnini[1]) zur Darstellung der grünen Modifikation das nach 1. dargestellte rote Manganosulfid. Nachdem es gut ausgewaschen ist, fügt man Ammoniumsulfhydrat hinzu und überlässt es einige Tage sich selbst, wobei man die Flüssigkeit manchmal durchschüttelt. Der rote Niederschlag färbt sich allmählich dunkelgrün, und nach etwa acht Tagen ist er vollkommen in die grüne Modifikation umgewandelt. Dann wäscht und trocknet man wie bei der Bereitung von rotem Manganosulfid. Schliesslich befreit man das Produkt durch Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel.

Einfacher ist grünes Manganosulfid auch herzustellen, indem man in eine stark verdünnte ammoniakalische Lösung von Ammoniummanganochlorid Schwefelwasserstoff bei 0° leitet.

Eigenschaften: Dunkelgrünes, kristallinisches Pulver, welches in trockenem Zustande oder unter einer Flüssigkeit der Oxydation besser widersteht als rotes Manganosulfid.

Manganosulfat, $MnSO_4$.

Mangansulfat. Schwefelsaures Manganoxydul.

Das Salz $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ist ein Produkt der Grosstechnik. Es bildet blassrosafarbene, trikline Kristalle (isomorph mit Kupfervitriol).

Ein Heptahydrat $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ entsteht, wenn man eine konzentrierte Lösung von Mangansulfat zwischen —4 und +6° kristallisieren lässt.

---

[1]) Gazz. chim. ital. **23** (1893) 563.

Wasserfreies Mangansulfat wird erhalten, wenn man das wasserhaltige Salz bei 280° bis zur Gewichtskonstanz trocknet.

Eigenschaften: Wasserfreies Manganosulfat bildet eine weisse, leicht zu zerreibende, spröde Masse. Es ist bei schwachem Glühen beständig; bei stärkerem Glühen geht es über in Manganoxyduloxyd.

In Wasser ist Mangansulfat ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Prüfung[1].

Chlorid. Die Lösung von 1 g Mangansulfat in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von 1 ccm Salpetersäure (1,153) durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Zink, Eisen, andere fremde Metalle und Salze des Magnesiums und der Alkalien. Wird ausgeführt wie bei Manganum chloratum (S. 674) beschrieben wurde.

Kalk. Die Lösung von 1 g Mangansulfat in 20 ccm Wasser soll vollständig klar sein und darf nach Zusatz von 2 ccm Ammoniumoxalatlösung nicht sofort verändert werden[2].

Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_3$.

Schwefelsaures Manganoxyd.

Nach Br. Franke[3] trägt man 8 g Kaliumpermanganat in 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure ein und erwärmt das Ganze unter stetigem Umschwenken. Nachdem die Schwefelsäure eine Temperatur von 70° erlangt hat, setzt man das Erwärmen derselben fort, wobei die grüne Farbe der Schwefelsäure unter lebhafter Sauerstoffentwicklung bald in eine violette übergeht. Es scheidet sich anfangs die Verbindung $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ aus. Bei dem starken Erwärmen wird dieselbe aber in ein grünes kristallinisches Salz verwandelt. Sobald sich dieses grüne Salz gebildet hat, lässt man erkalten und giesst dann die violette Lösung von dem Kristallbrei möglichst vollständig ab. Durch Absaugen wird der grösste Teil der am Salze anhaftenden Schwefelsäure entfernt, worauf dann das grüne Salz in eine Porzellanschale, die in einem erwärmten Sandbade steht, gebracht wird. Unter stetigem Umrühren verdampft man die letzten Reste der freien Schwefelsäure. Man erhält auf diese Weise das Salz kristallisiert und in vollkommen reinem Zustande.

Eigenschaften: Tief dunkelgrünes Pulver, das beim Erhitzen auf über 160° allmählich, beim Glühen rasch unter Entwicklung von

[1] E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.
[2] Siehe Anmerkung bei der Prüfung von Manganochlorid.
[3] J. prakt. Chem. (2) **36** (1887) 457.

Sauerstoff und Schwefelsäure in weisses Manganosulfat verwandelt wird. An der Luft zerfliesst das Salz sehr bald. Wenig Wasser färbt unter starker Wärmeentwicklung dunkelrotbraun und zersetzt dann vollständig in Manganhydroxyd und Schwefelsäure.

Manganoxalat, $C_2O_4Mn \cdot 2H_2O$.

Oxalsaures Mangan.

Nach C. Rüst[1]) wird eine verdünnte wässerige Lösung von reinem Manganchlorür in einem geräumigen Becherglase oder in einem Kolben zum Sieden erhitzt und heiss mit Ammoniumkarbonatlösung gefällt. Man digeriert den Niederschlag etwas auf dem Wasserbade, damit er kristallinisch wird; nach gutem Absitzen dekantiert man und wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser aus. Das gebildete Mangankarbonat wird in heissem Wasser suspendiert und solange eine konzentrierte Oxalsäurelösung zugesetzt, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Man gibt zu, bis die Lösung deutlich sauer reagiert. Die Fällung soll in heisser Flüssigkeit vorgenommen werden, da nur dann das Manganoxalat die richtige Zusammensetzung mit zwei Molekülen Kristallwasser bekommt. Durch wiederholtes Dekantieren wird solange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert; dann wird an der Pumpe gut abgesaugt und zwischen Filtrierpapier an der Luft getrocknet.

Eigenschaften: Das aus heissen Lösungen gefällte Manganoxalat kristallisiert in farblosen Oktaedern. Bei 100° verliert es teilweise Kristallwasser. In der Kälte gefällte Salze besitzen drei Moleküle Kristallwasser und eine rosenrote Färbung. Es ist in Wasser schwer löslich.

Chrom, Cr.

Metallisches Chrom lässt sich erhalten:

1. Durch aluminothermische Reduktion von Chromoxyd nach H. Goldschmidt[2]).

Ein Gemenge von 600 g Chromoxyd, 120 g Chromsäureanhydrid (geschmolzen und gepulvert) und 270 g Aluminium, oder von 60,9 g Chromoxyd, 24 g Kalzium und 10,8 g Aluminium wird in einem Tiegel entzündet, der mit Magnesiumoxyd ausgefüttert ist.

2. Aus Kaliumchromchlorid durch Reduktion mit Zink oder Magnesium nach E. Glatzel[3]).

[1]) Anleit. z. Darst. anorg. Präp. 1903.

[2]) Ann. **301** (1898) 19; Bull. Soc. Chim. [4] **1**, 10; s. a. W. Prandtl u. B. Bleyer, Z. anorg. Chem. **64** (1909) 217.

[3]) Ber. **23** (1890) 3127.

100 g Kaliumdichromat werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 400 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 und dann allmählich mit 100 ccm 80proz. Alkohol versetzt. Nach der Reduktion werden 160 g Chlorkalium eingerührt; dann wird filtriert, zur Trockene eingedampft und durch Erhitzen entwässert. Der Rückstand wird von beigemengten grünen Teilen mechanisch befreit, gepulvert, mit 50 g Magnesiumfeilspänen gemischt und im bedeckten hessischen Tiegel 1/2 Stunde auf Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen, die Schmelze oberflächlich gereinigt, nacheinander durch Auskochen mit Wasser und verdünnter Salpetersäure und Dekantieren ausgezogen und endlich das Metallpulver auf dem Wasserbade getrocknet.

Eigenschaften: Metallisches Chrom bildet ein graues kristallinisches, teilweise aus mikroskopisch kleinen Rhomboedern bestehendes Pulver vom spez. Gew. 6,92, welches erst gegen 2000° schmilzt und nicht magnetisch ist. Das nach Goldschmidt als Regulus gewonnene Chrom bildet sehr harte, weissgraue, glänzende kompakte Massen mit blätterigkristallinischem Gefüge. An der Luft oxydiert sich das Metall selbst bei Glühhitze nur sehr langsam. Durch Salzsäure wird Chrom unter Wasserstoffentwicklung gelöst, durch verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen. Salpetersäure, auch heisse und konzentrierte, ist ohne Einwirkung, da Chrom hierdurch, ähnlich wie Eisen, in einen „passiven“ Zustand übergeht.

Chromamalgam, Hg_3Cr.

Man elektrolysiert nach Férée[1]) eine Lösung von 160 g kristallisiertem Chromtrichlorid in 100 ccm konzentrierter Salzsäure und 740 ccm Wasser mit 22 Amp. bei 8,05 qcm Oberfläche der Quecksilberkathode (Stromdichte also 2,73 Amp.); die Anode besteht aus Platin. Während der mehrere Stunden dauernden Elektrolyse wird stark gekühlt. Man dekantiert dann die Flüssigkeit, wäscht das entstandene Chromamalgam schnell mit kaltem Wasser und trocknet zwischen Papier und durch Abpressen zwischen Leder, schliesslich über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum.

Eigenschaften: Weich, glänzend, an der Luft wenig veränderlich. Verliert beim Pressen zwischen Papier mit 200 kg/qcm in einigen Minuten Quecksilber unter Bildung von HgCr; beim Erhitzen auf 500° im reinen Wasserstoffstrom entsteht fein verteiltes Chrom, durch Destillation bei niederer Temperatur ein pyrophores Produkt.

[1]) Compt. rend. **121** (1895) 822.

Chromoxydul, CrO.

Chromooxyd.

Man behandelt nach Dieckmann und Hanf[1]) Chromamalgam (s. Seite 679) mit verdünnter Salpetersäure; bei gelindem Erwärmen geht hierbei Quecksilber unter Stickoxydentwicklung in Lösung, während sich das vorher blanke Amalgam mit einem schwarzen Pulver bedeckt. Das schliesslich in der Flüssigkeit in äusserst feiner Form suspendierte schwarze Pulver wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit verdünnter Salpetersäure und Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet und über Schwefelsäure im Exsikkator aufbewahrt.

Eigenschaften: Schwarzes Pulver, welches beim kräftigen Reiben im Mörser unter Erglühen in Chromoxyd übergeht, ebenso beim Erhitzen an der Luft. Unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure; mit Salzsäure entwickelt sich Wasserstoff. Beim Erhitzen auf 1000° im Wasserstoffstrom entsteht metallisches Chrom.

Chromohydroxyd, $Cr(OH)_2$.

Chromhydroxydul.

Man löst Chromchlorid in luftfreiem Wasser auf und fällt mit reiner Kalilauge. Der entstehende gelbe Niederschlag wird bei sorgfältigstem Luftabschluss gewaschen und in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Dunkelbrauner Körper, an trockener Luft beständig; zersetzt sich beim Glühen in Chromoxyd, Wasserstoff und Wasser. Schwer löslich, auch frisch gefällt, in kalten, konzentrierten Säuren, fast gar nicht in verdünnten. Die Lösungen sind stets grün und enthalten stets etwas dreiwertiges Chrom.

Chromihydroxyd, $Cr(OH)_3$.

Man fällt eine wässerige, alkalifreie Chromisalzlösung siedend heiss mit Ammoniak, wäscht vollständig aus und trocknet über konzentrierter Schwefelsäure.

Eigenschaften: Grüne, amorphe, in Wasser unlösliche Substanz, deren Zusammensetzung nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Formel $Cr(OH)_3 \cdot 2H_2O$, nach dem Trocknen bei 100° der Formel $Cr(OH)_3$ entspricht. Ueber 100° erhitzt, zersetzt es sich in Chromoxyd und Wasser. bei noch höherer Temperatur fängt die ganze Masse plötzlich zu glühen an und färbt sich dunkelgrün; sie ist dann in Säuren unlöslich. In Alkalien löst sich Chromhydroxyd mit grüner Farbe auf zu Chromit.

[1]) Z. anorg. Chem. **86** (1914) 301.

Guignet's Grün, $Cr_2O(OH)_4$.

Smaragdgrün, Pannetier Grün, Chromoxydgrün feurig.

Man erhitzt 1 Teil Kaliumdichromat mit 3 Teilen Borsäure zur dunklen Rotglut. zieht die Schmelze mit heissem Wasser aus und wäscht mit Wasser. verdünnter Schwefelsäure und dann mit verdünnter Natronlauge aus[1]).

Eigenschaften: Grüne, glänzende Schuppen. Beim Glühen nimmt die Substanz eine mattere Farbe an. An Luft und Licht bleibt sie völlig unverändert.

Chromoxyd, Cr_2O_3.

Chromsesquioxyd, Chromioxyd.

I. Amorph.

1. Man glüht ein Gemisch von 50 Teilen eisenfreiem Kaliumdichromat und 10 Teilen Schwefel in einem hessischen Tiegel. Nach dem Erkalten des Tiegels lässt sich die Masse leicht von den Tiegelwänden ablösen; sie wird durch schwaches Digerieren mit Wasser von Kaliumsulfat befreit. abfiltriert und getrocknet.

2. Nach H. Schöffer[2]) löst man 250 g feines gepulvertes Natriumdichromat bei Wasserbadtemperatur in Glyzerin. Der entstehende Sirup wird angezündet und verbrennt unter lebhafter Gasentwicklung und Zurücklassung von Chromoxyd.

Eigenschaften: Grünes Pulver, das an der Luft und am Lichte sich nicht verändert.

II. Kristallisiert.

Gleiche Gewichtsteile von gepulvertem Kaliumdichromat und Natriumchlorid werden nach H. Schiff[3]) innig gemischt und in einem hessischen Tiegel. mit Natriumchlorid bedeckt, heftig geglüht. Nach dem Ausziehen mit heissem Wasser hinterbleibt kristallinisches Chromoxyd.

Eigenschaften: Das kristallinische Oxyd ist entweder metallglänzend schwarz oder tiefgrün. Es besitzt das spez. Gew. 5,21, zeigt magnetische Eigenschaften und schmilzt im elektrischen Ofen. In Säuren und Alkalien ist es unlöslich.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 3, 26, 413; s. a. J. G. Gentele. Lehrb. der Farbenfabrikation, II (1909) 2406: ferner Z. angew. Chem. 21 (1908) 1600.

[2]) J. Pharm. Chim. [5] 27, 522.

[3]) Ann. 106 (1858) 114.

Chromnitrid,[1] CrN.

Stickstoffchrom.

In einer schwer schmelzbaren Glasröhre werden einige Gramm pfirsichblütenrotes, wasserfreies Chromchlorid anfänglich erhitzt, später geglüht; darüber wird Ammoniak geleitet, welches vorher durch einen Kalkturm und ein grosses, mit Kalk beschicktes U-Rohr getrocknet wird[2]). Man glüht so lange in einem Strom von Ammoniak, bis sich kein Salmiak mehr bildet, lässt erkalten, zerreibt das Reaktionsprodukt und erhitzt aufs neue mit Ammoniakdämpfen. Um die letzten Spuren von Chromchlorid aus dem Chromnitrid zu entfernen, extrahiert man nach Ufer[3]) mit konzentrierter Salzsäure und etwas Zinn (Stanniol). Die grüne Flüssigkeit wird nach völliger Auflösung des Zinnes abfiltriert, der Rückstand erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und darauf das Filter mit dem ungelösten Stickstoffchrom bei 100° bis höchstens 120° getrocknet.

Eigenschaften: Schwarzer Körper, der nach E. Baur und G. L. Voermann weder von Säuren, noch von Alkalien, noch von überhitztem Wasserdampf angegriffen wird[4]). Chromnitrid verglimmt auf einem Porzellantiegeldeckel beim Erhitzen mit der Gebläseflamme zu Chromioxyd.

Chromochlorid, $CrCl_2$.

Chromchlorür.

I. Wasserfrei.

Man reduziert nach Döring[5]) im Chlorstrome völlig getrocknetes Chromchlorid mit absolut trockenem sauerstoffreien Wasserstoff bei etwa 420°.

Eigenschaften: Weisse, kristallinische Masse. Das Salz löst sich in luftfreiem Wasser mit blauer Farbe. An der Luft nimmt die Lösung begierig Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine grüne Flüssigkeit, welche Chromoxychlorid gelöst enthält.

II. Wasserhaltig, $CrCl_2 \cdot 4H_2O$.

Man stellt sich nach Recoura[6]) durch Auflösen von Chromoazetat in der äquivalenten Menge rauchender Salzsäure eine gesättigte Lösung von Chromochlorid dar. Unter Abkühlen auf 0° fügt man dann 1 bis

---

[1]) Schröter, Ann. **37** (1841) 151.

[2]) H. und W. Biltz, Uebungsbeispiele.

[3]) Ann. **112** (1859) 283.

[4]) Z. physik. Chem. **52** (1905) 473.

[5]) J. prakt. Chem. [2] **66** (1902) 77.

[6]) Ann. Chim. Phys. [6] **10** (1887) 10.

$1^1/_2$ Vol. rauchender Salzsäure zu oder leitet sauerstoffreies Chlorwasserstoffgas ein, worauf sich das Hydrat in Kristallen abscheidet, welche getrocknet werden.

Eigenschaften: Blaues, gegen Sauerstoff sehr empfindliches Kristallpulver, welches bei vorsichtigem Entwässern in wasserfreies Chromchlorür übergeht. Es absorbiert lebhafter Sauerstoff als das wasserfreie Salz.

Chromichlorid, $CrCl_3$.

Chromchlorid.

I. Wasserfrei.

1. Man leitet nach F. Bourion[1]) Schwefeldichlorid über Chromoxyd, welches man durch Glühen von gefälltem Chromhydroxyd erhalten hat, erhitzt allmählich auf 400° bis zur Rotglut und lässt in trockenem Salzsäurestrom erkalten.

2. Man formt nach Wöhler[2]) aus einem Gemenge von Chromoxyd und Kienruss mit Stärkekleister kleine Kugeln, glüht diese in einem bedeckten Tiegel durch und füllt damit einen Tiegel an, dessen Boden mit einer Oeffnung durchbohrt ist, in welche man ein etwa 14 cm langes Stück eines schmalen Porzellanrohres eingekittet hat. Die nur wenig aus dem Boden ragende Mündung dieses Rohres wird mit einem ganz kleinen Tiegel überdeckt, um das Hineinfallen der Kugeln zu verhindern. In die Mündung dieses grösseren Tiegels wird nach der Beschickung ein zweiter umgekehrt eingesetzt und eingekittet, dessen Boden zur Ableitung des bei der Reaktion entstehenden Kohlenoxydes ebenfalls eine kleine Oeffnung besitzt. Dieser Apparat wird nun so auf den Rost eines gewöhnlichen Windofens gestellt, dass das Porzellanrohr unter den Rost zu stehen kommt und hier mit dem Leitungsrohr eines Chlorentwicklungsapparates in Verbindung gesetzt werden kann. Nachdem der Apparat mit getrocknetem Chlorgas angefüllt ist, bringt man den unteren Tiegel zu starkem Glühen und reguliert nun das Feuer so, dass das entstehende Chlorid sich im oberen Teil als Sublimat kondensiert. Da das Chromchlorid beim Erhitzen an der Luft in Oxyd verwandelt wird, ist es wichtig, nach Beendigung der Operation noch während des Erkaltens Chlorgas durch den Apparat zu leiten; auch ist man dann sicher, dass kein Chlorür entsteht. Die ganze Operation muss natürlich unter einem gutziehenden Abzug vorgenommen werden. Da das erhaltene Produkt etwas Aluminiumchlorid enthält (aus dem Tiegel), muss es ausgewaschen und dann wieder getrocknet werden. Enthält es Chlorür, was der Fall ist,

[1]) Ann. Chim. Phys. [8] **21** (1910) 56.

[2]) Ann. **111** (1859) 233.

wenn man nicht für einen gehörig starken Chlorstrom gesorgt hat, so veranlasst dieses beim Auswaschen auch die Auflösung von mehr oder weniger Chlorid, welches man verliert.

Eigenschaften: Prächtige, pfirsichblütenrote, glänzende Blättchen. In reinem Zustande in Wasser unlöslich; enthält es nur $^1/_{40000}$ vom Chromchlorür, so löst es sich unter Luftabschluss in Wasser leicht zu einer grünen Flüssigkeit[1]. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Chlorentwicklung in Oxychlorid und schliesslich in Oxyd über.

II. Hydratisch, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$.

1. Grünes Hydrat.

100 g Chromsäureanhydrid werden nach A. Werner und Al. Gubser[2]) mit 400 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wird eine Stunde erhitzt und dann in einer Schale auf dem Wasserbade unter fortwährendem Durchleiten von Chlorwasserstoffgas eingedampft; das nach einigen Stunden erstarrte, rohe Chlorid wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst, filtriert und in die Lösung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die nach 3—4 Stunden abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Die nach 1—2tägigem Trocknen über Schwefelsäure noch anhaftende Salzsäure wird durch Anrühren mit trockenem Azeton, Absaugen und Auswaschen mit Azeton entfernt.

2. Violettes Hydrat[3]).

Die Lösung von 50 g grünem Hydrat in 50 g Wasser wird $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann abgekühlt und in einer Kältemischung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach dem Abgiessen der blaugrünen Lösung werden die Kristalle mittels kaltgesättigter Salzsäure herausgespült, über Asbest abgesaugt, auf Ton abgepresst und mit Azeton verrieben und ausgewaschen, so lange sich dasselbe noch grün färbt. Nach dem Verdampfen des anhängenden Azetons wird die Substanz in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und in der Kälte mit Chlorwasserstoffgas gesättigt; die nach dem Stehen über Eis abgeschiedenen Kristalle werden über Leinwand abgesaugt, mit Azeton gewaschen, auf Ton und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Das grüne: hellgrüne, in Wasser leicht lösliche, in Azeton wenig lösliche Kristalle; das violette: sehr zerfliessliche, in Azeton unlösliche Kristalle.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **12** (1844) 533; **14** (1845) 240.

[2]) Ber. **34** (1901) 1594.

[3]) Ber. **34** (1901) 1591.

Chromosulfat, $CrSO_4 \cdot 7H_2O$.

Man löst nach H. Moissan[1]) Chromoazetat in luftfreier verdünnter Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre auf und kühlt die Lösung ab. Die ausgeschiedenen schönen blauen Kristalle werden in Kohlensäureatmosphäre abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften: Blaue Kristalle von zusammenziehendem Geschmack; löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Die Kristalle und ihre blaue Lösung absorbieren an der Luft Sauerstoff.

Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$.

Violettes Chromisulfat erhält man am schönsten nach Weinland und Krebs[2]) direkt aus Chromalaun und Schwefelsäure, wenn man auf 1 Mol. Alaun in wässeriger Lösung 60—80 Mol. Schwefelsäure hinzusetzt. Man löst zu diesem Zwecke 6 g Alaun in 45 g Wasser, fügt unter Kühlung 45 g konzentrierte Schwefelsäure (95proz.) hinzu und lässt im evakuierten Exsikkator bei etwa $+10^0$ verdunsten.

Eigenschaften: Teils langgestreckte, fast rechtwinkelig abgeschnittene Platten, teils kurze spitzwinkelige Tafeln von violetter Farbe. Leicht löslich in Wasser.

Kaliumchromalaun, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

1. Man löst 39,5 g Kaliumdichromat in 120 g Wasser, setzt 9 g konzentrierte Schwefelsäure zu, kühlt ab und sättigt mit schwefliger Säure[3]).

2. Man setzt nach R. Böttger[4]) zu einer kalten Lösung von 3 Teilen Kaliumdichromat in 12 Teilen Wasser und 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale unter Kühlung 80% Alkohol, solange Aldehydgeruch wahrnehmbar ist, und lässt 24 Stunden stehen. Das abgeschiedene Kristallpulver wird durch Abgiessen von der überstehenden Lauge befreit, und abfiltriert; dann wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Substanz rein violett geworden ist und das Wasser violett gefärbt abläuft. Zuletzt wird in möglichst wenig Wasser bei einer 35^0 nicht übersteigenden Temperatur gelöst und die Flüssigkeit an einem kühlen Ort zur Kristallisation gebracht.

Eigenschaften: Violette bis schwarze, mit rubinroter Farbe durchsichtige Oktaeder; bei gewöhnlicher Temperatur in 7 Teilen Wasser löslich.

---

[1]) Compt. rend. **92** (1881) 793.
[2]) Z. anorg. Chem. **49** (1906) 165.
[3]) Pogg. **53** (1841) 326.
[4]) J. prakt. Chem. **36** (1845) 318.

Chromoazetat, $(CH_3COO)_2Cr \cdot H_2O$.

Essigsaures Chromoxydul.

Man stellt nach O. von der Pfordten[1]) zunächst durch Erhitzen von Chromsäure mit konzentrierter Salzsäure eine konzentrierte grüne chlorfreie Lösung von Chromichlorid her, die mit Zink und Salzsäure reduziert wird. Verwendet man zur Reduktion nicht reines Zink, so scheiden sich schwammige Flocken ab, welche in der Lösung umherschwimmend noch lange Zeit Gasbläschen entwickeln und das Präparat verunreinigen. Wegen der Luftempfindlichkeit muss man die Chromochloridlösung bei möglichstem Luftabschluss abfiltrieren.

Um dies zu ermöglichen, führt man die Reduktion in einem Kolben mit spritzflaschenähnlicher Vorrichtung aus. Das längere Rohr ist oberhalb des Kolbens abwärts gebogen und hier mit einer kleinen Kugelröhre versehen, welche Glaswolle oder Asbest enthält. Zuerst lässt man das bei der Reduktion entstehende Wasserstoffgas einige Zeit durch diese Röhre entweichen, verschliesst dann ihre äussere Oeffnung und drückt sie in die Flüssigkeit hinab. Der Wasserstoff muss nunmehr das kürzere Rohr (das Mundstück der Spritzflasche) passieren, welches ein Kautschukventil trägt. Nach beendigter Reduktion drückt man durch das kürzere Rohr mit Kohlensäure die blaue Flüssigkeit in der längeren Röhre empor, so dass sie, durch die Glaswolle filtriert, in eine vorgelegte Natriumazetatlösung einfliesst, in welche das jetzt wieder geöffnete Ende der längeren Röhre eintaucht. Beim Auswaschen des entstandenen Niederschlages setzt man zuerst dem Wasser etwas Essigsäure zu, um etwa ausgeschiedenes basisches Zinkkarbonat zu lösen. So erhält man ein vollkommen zinkfreies Chromoazetat, das man im Vakuum trocknet.

Eigenschaften: Rote beständige Kristalle, die in mit Kohlensäure oder Stickstoff gefüllten Flaschen aufbewahrt werden. In kaltem Wasser und Alkohol ist das Salz wenig löslich, besser in heissem Wasser zu einer roten Flüssigkeit, die an der Luft bald die violette Farbe der Chromisalze annimmt.

Chromsäureanhydrid, CrO_3.

Chromtrioxyd. Chromsäure, Acidum chromicum.

Nach C. Rüst[2]) werden in einer geräumigen Porzellanschale 100 g grob gepulvertes Natriumdichromat in 250 ccm Wasser gelöst. Sollte die Lösung nicht klar sein, so ist dieselbe zu filtrieren. Zu der klaren Lösung gibt man unter Umrühren 400 ccm rohe konzentrierte Schwefel-

[1]) Ann. **228** (1885) 113.

[2]) Anleit. z. Darst. anorg. Präp. **1903.**

säure, welche man in dünnem Strahle einfliessen lässt. Während des Eintragens der Schwefelsäure erhitzt sich die Mischung, und schliesslich erscheinen kleine karminrote Kristalle von Chromsäureanhydrid. Man lässt nun ruhig erkalten, wobei sich die Kristallmenge vermehrt.

Die erkaltete Masse wird durch einen gewöhnlichen Glastrichter, dessen Spitze mit etwas Glaswolle verstopft ist, filtriert. Zweckmässig wendet man einen kleinen Platinkonus mit ganz feinen Löchern an und kann so die Glaswolle ganz entbehren.

Ist alles auf dem Filter gesammelt — zum Ausspülen der Schale verwende man etwas vom Filtrate —, so wird an der Pumpe stark abgesaugt. Der Niederschlag wird auf dem Trichter mit einem Porzellanpistill fest zusammengedrückt. Um das Chromsäureanhydrid von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien, wäscht man es mit konzentrierter reiner Salpetersäure. Man gelangt ziemlich leicht zum Ziel, wenn man nur eben die Oberfläche mit Salpetersäure bedeckt und unter wiederholtem Zusammendrücken abwartet, bis alle Säure hindurchgegangen ist. Bei drei- bis fünfmaligem Waschen in angegebener Art ist meist alle Schwefelsäure entfernt.

Man fange etwas der durchgegangenen Flüssigkeit in einem Reagenzrohre auf und prüfe mit Chlorbarium.

Nach dem letzten guten Absaugen bringt man die Kristalle auf einen porösen Tonteller, welcher rasch die Salpetersäure aufsaugt, wenn man die Masse darauf mit einem Porzellanspatel gut durchknetet. Um schliesslich vollständig zu trocknen, gibt man die Kristalle in eine Porzellanschale und erwärmt auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren, bis man keine Säure mehr durch den Geruch wahrnehmen kann. Die vollständig trockene Masse füllt man noch warm in ein vorher tariertes und gut ausgetrocknetes Pulverglas mit Glasstopfen. Das Abfiltrieren, Waschen und Trocknen hat möglichst rasch zu geschehen, da das Chromsäureanhydrid hygroskopisch ist. Ausbeute: 58—60%.

Eigenschaften: Braunrote, stahlglänzende, an der Luft zerfliessliche Kristalle, die sich in Wasser und verdünntem Weingeist (Vorsicht!) lösen. Bei 192° schmilzt das Anhydrid, bei einer Temperatur oberhalb 250° tritt Zersetzung unter Abspaltung von Sauerstoff ein.

Prüfung[1]).

Schwefelsäure. 2 g Chromsäureanhydrid sollen in 20 ccm Wasser klar löslich sein. Versetzt man die Lösung mit 20 ccm Salzsäure (1,124) und 1 ccm Bariumchloridlösung, so darf nicht sofort Trübung eintreten.

---

[1]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Kaliumsulfat und Kaliumchromat. 0,2 g Chromsäureanhydrid werden in einem Porzellantiegel geglüht, der Rückstand wird mit etwa 20 ccm Wasser angerieben und filtriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Der Rückstand darf nicht mehr als 0,002 g betragen.

Chromylchlorid, CrO_2Cl_2.

Chromoxychlorid.

1. Es werden nach H. Drake-Law und F. Mollwo-Perkin[1]) 50 g Chromsäureanhydrid in 170 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Kühlung 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure in Anteilen von je 20 ccm zugegeben; man lässt 20 Minuten im Scheidetrichter stehen, lässt dann die untere Schicht von Chromylchlorid abfliessen, saugt etwa eine Stunde trockene Luft hindurch und destilliert. Auch grössere Portionen von Chromylchlorid werden am besten aus einzelnen Anteilen von 50 g Chromsäureanhydrid hergestellt.

2. Man schmilzt nach H. Erdmann[2]) 200 g Kaliumchromat mit 122 g Kochsalz in einem hessischen Tiegel bei nicht zu hoher Temperatur zusammen, giesst die Schmelze auf ein Eisenblech aus, zerschlägt sie in grobe Stücke und übergiesst sie in einer Retorte mit Rückflusskühler portionsweise mit 200 ccm 100proz. Schwefelsäure. Wenn die anfangs heftige Reaktion sich mässigt, erwärmt man, bis keine braunen Tropfen mehr übergehen, rektifiziert das Destillat aus einem Fraktionskölbchen und bewahrt es in einem zugeschmolzenen Glasgefäss auf.

Eigenschaften: Blutrote, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,96 bei 0° und dem Siedepunkt 118°. Durch Wasser wird sie unter Zersetzung rasch gelöst; mit leichtentzündlichen Körpern (Schwefel, Phosphor, Alkohol) detoniert sie unter Entflammung.

Luteochrombromid, $[Cr(NH_3)_6]Br_3$.

Hexamminchromibromid.

Man giesst nach L. M. Jörgensen[3]) eine kaltgesättigte Lösung von Luteochromnitrat in gekühlte konzentrierte Bromwasserstoffsäure, lässt absitzen, filtriert, wäscht mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, dann mit Alkohol und trocknet an der Luft.

Eigenschaften: Orangegelbe, glänzende, in Wasser leicht lösliche, in starker Bromwasserstoffsäure sehr wenig lösliche Kristalle.

[1]) J. Chem. Soc. **91** (1907) 191.
[2]) Lehrb. d. anorg. Chem. **1910**, S. 661.
[3]) J. prakt. Chem. [2] **30** (1884) 19.

Luteochromnitrat, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$.

Hexamminchrominitrat.

80 g gepulvertes Kaliumdichromat werden nach L. M. Jörgensen[1]) in einem Becherglase von $2^1/_2$ Liter Inhalt mit 100 ccm Weingeist und 250 ccm konzentrierter Salzsäure unter Umrühren übergossen; die grüne Flüssigkeit wird mit Zink und Salzsäure reduziert und unter Luftabschluss in eine Flasche übergeführt, welche ein Gemenge von 700 g Chlorammonium und 700 g Ammoniak (spez. Gew. 0,91) enthält, dieselbe sofort mit einem Kork mit Glasrohr, das unter Wasser mündet, verschlossen und bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung, etwa 18—24 Stunden, stehen gelassen. Das sodann auf dem ungelösten Chlorammonium fest abgeschiedene und das in der Lösung enthaltene Luteochromchlorid werden getrennt verarbeitet.

Die rote Lösung wird abgegossen, mit dem gleichen Volumen Alkohol von 95% versetzt, das nach einigen Stunden abgesetzte Chlorid mit Alkohol dekantiert, abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet; man löst es in lauwarmem Wasser, filtriert die Lösung in gut gekühlte rohe Salpetersäure vom spez. Gew. 1,39, dekantiert den Niederschlag einigemal mit roher Salpetersäure, dann mit einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Wasser, filtriert ab, wäscht mit Alkohol und trocknet an der Luft.

Der luteochloridhaltige Salmiak wird öfter mit 150 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis die Auszüge nur mehr gelb gefärbt sind, die Auszüge unter Kühlung mit dem gleichen Volumen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,39 versetzt, absetzen lassen und wie oben weiter behandelt.

Reinigung. Man löst in möglichst wenig kaltem Wasser und filtriert in verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure (1,40) und 2 Vol. Wasser).

Eigenschaften: Orangegelbe Kristalle, in 30—40 Teilen kaltem Wasser mit orangeroter Farbe löslich, in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich, in Alkohol unlöslich; die wässerige Lösung scheidet bei längerem Stehen in der Kälte oder durch kurzes Kochen Chromoxydhydrat ab.

Luteochromsulfat, $[Cr(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$.

Hexamminchromisulfat.

Nach L. M. Jörgensen[2]) werden 5 g Luteochrombromid mit 15 g frischgefälltem Silberoxyd und wenig Wasser verrieben, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat zirka 150 cm beträgt; das

[1]) J. prakt. Chem. [2] **30** (1884) 6.

[2]) J. prakt. Chem. [2] **30** (1884) 24.

Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, auf dem Wasserbade auf 60° angewärmt, mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt, dieselbe durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade beseitigt und die Lösung zur Kristallisation gebracht. Die abgeschiedenen Kristalle werden einmal mit Wasser, dann mit verdünntem, endlich mit starkem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften: Gelbe, glänzende, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Kristalle.

Molybdän, Mo.

Metallisches Molybdän lässt sich bequem auf aluminothermischem Wege herstellen. Nach H. Biltz und R. Gärtner[1]) geht man dabei am zweckmässigsten von Molybdändioxyd aus, da dieses nicht flüchtig ist. Man bringt in einem in Sand eingebetteten Tontiegel ein Gemisch von 80 g Molybdändioxyd und 21 g Aluminiumpulver in üblicher Weise mit Entzündungsgemisch und Zündkirsche in Reaktion, wobei in sehr guter Ausbeute zusammengeschmolzenes Molybdän erhalten wird.

Sehr gut bewährt sich nach Prandtl bei aluminothermischen Reaktionen im allgemeinen als Zündgemisch ein Gemenge von 10 Teilen Aluminiumpulver, 40 Teilen Bariumsuperoxyd und 7 Teilen Kaliumchlorat. Die Mischung wird entweder in Pulverform angewandt, oder auch mittels Kollodium zu Kugeln geformt, in welche man ein etwa 10 cm langes Stück Magnesiumband steckt.

Eigenschaften: Silberweisses, hartes Metall vom spez. Gew. 8,6—9,1. Schmp. 2390°. Verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht; beim Erhitzen an der Luft wird es braun, dann blau und geht schliesslich in weisses Molybdänsäureanhydrid über.

Molybdändioxyd, MoO_2.

Nach Friedheim und Hoffmann[2]) erhitzt man das Trioxyd 5—7 Stunden im Wasserstoffstrom bei 450°. Hierauf erhitzt man, um das noch teilweise vorhandene Trioxyd zu entfernen in einem Porzellanschiffchen nach vollständiger Entfernung der Luft in einem Strome von trockener Chlorwasserstoffsäure zur dunklen Rotglut. Diese Operation wird zwei- bis dreimal wiederholt, schliesslich die noch in dem Rohre vorhandene Chlorwasserstoffsäure nach dem Abkühlen desselben durch Kohlendioxyd entfernt. Erhitzen ist bei letzterer Operation zu vermeiden, weil Molybdändioxyd in der Wärme durch Kohlendioxyd oxydiert wird[3]).

[1]) Ber. **39** (1906) 3370.

[2]) Ber. **35** (1902) 792; s. a. M. Guichard, Compt. rend. **125** (1897) **26**, **105**.

[3]) S. a. H. und W. Biltz, Uebungsbeispiele 1920.

Eigenschaften: Rötlichbraunes, glänzendes Pulver oder rötliche monokline prismatische Kristalle. Unlöslich in Wasser; Kalilauge und Salzsäure wirken auch beim Kochen nicht ein. Salpetersäure verwandelt die Verbindung bei mässigem Erhitzen in Molybdänsäure.

Molybdäntrioxyd, MoO_3.

Molybdänsäureanhydrid.

I. Wasserfrei.

Man reinigt nach Muthmann[1]) Ammoniummolybdat des Handels durch mehrfaches Umkristallisieren, bis sich die Substanz auf dem Platinblech verflüchtigen lässt, ohne die Spur eines Rückstandes zu hinterlassen; dann wird dem Salz durch mehrstündiges Erhitzen in einer Platinschale das Wasser und ein Teil des Ammoniaks entzogen und das Produkt schliesslich 4—5 Stunden lang in einem schwer schmelzbaren Rohr im Sauerstoffstrom zur dunklen Rotglut erhitzt. Die Temperatur darf nicht so hoch steigen, dass das Molybdäntrioxyd verdampft. Man erhält die Verbindung so frei von jeder Verunreinigung.

Eigenschaften: Weisses, zartes, talkähnliches Pulver vom Schmp. 791°; in geschmolzenem Zustande gräulich- oder gelblichweiss. Durch Sublimieren erhält man sehr glänzende, farblose, durchsichtige Tafeln. Bei jedesmaligem Erhitzen färbt sich die Substanz zitronengelb; bei Rotglut schmilzt sie zu einer braunen Flüssigkeit. Beim Schmelzen an der Luft verflüchtigt sie sich als weisser Rauch, der sich über der geschmolzenen Masse zu einem kristallinischen Sublimat verdichtet.

II. Wasserhaltig.

1. Lösliche Molybdänsäure.

Man löst nach Ullik[2]) das gewöhnliche molybdänsaure Ammonium in Wasser auf, fällt in der Hitze durch Chlorbarium, wäscht das Gemenge von Bariumsalzen durch Dekantieren mit heissem Wasser und trocknet es auf dem Wasserbade. Dann rührt man es mit Wasser zu einem dünnen Brei an, versetzt mit der zur Fällung des Bariums genau erforderlichen Menge Schwefelsäure, lässt absetzen und filtriert. Das Filtrat, das weder durch Bariumchlorid und Salzsäure noch durch Schwefelsäure getrübt werden darf, ist völlig farblos. Es färbt sich beim Konzentrieren zuerst schwach gelbgrün, dann hell grünblau und hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure die lösliche Molybdänsäure als rissige, durchsichtige, amorphe, durch Reduktion immer etwas blau gefärbte Masse.

---

[1]) Ann. 238 (1887) 117.

[2]) J. B. 1867, 226.

Eigenschaften: In kaltem Wasser leicht löslich, wenn frisch dargestellt; nach längerem Aufbewahren fast unlöslich, leicht löslich jedoch bei gelindem Erwärmen. Filtrierpapier, in die konzentrierte Lösung getaucht, färbt sich im Sonnenlichte bald ziemlich intensiv blau. Auf dem Wasserbade geht die Substanz unter Verlust ihres Wassergehaltes in gewöhnliche pulverige Molybdänsäure über.

2. Kristallinisches Molybdäntrioxydhydrat, $MoO_2 \cdot (OH)_2 \cdot H_2O$.

Zur Gewinnung von kristallinischem Molybdäntrioxydhydrat[1]) löst man 3 Teile molybdänsaures Ammonium in 20 Teilen Wasser und derselben Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,16 und lässt die Lösung stehen. Es bildet sich eine gelbe kristallinische Masse, aus welcher beim Aufbewahren über Schwefelsäure unter Zerfall des Hydrates die wasserfreie Verbindung $MoO_2 \cdot (OH)_2$ entsteht.

Eigenschaften: Die durch Fällen der Salze mit Säuren erhaltene gewöhnliche Molybdänsäure löst sich in 500 Teilen kalten und 960 Teilen heissen Wassers auf, schmeckt stark metallisch, rötet Lackmuspapier und bräunt, besonders in saurer Lösung, Kurkumapapier. Konzentrierte Salpetersäure zersetzt unter Abscheidung von Molybdäntrioxyd MoO_3.

Molybdändioxydmolybdat, Mo_3O_8.

Blaues Molybdänoxyd, Molybdänblau.

Zur Darstellung wird nach W. Biltz und K. Utescher[2]) eine siedende Lösung von 15 g käuflichem Ammoniummolybdat in 250 ccm Wasser und 21 ccm 16proz. Schwefelsäure durch einstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff reduziert. Die Flüssigkeit wird sehr bald dunkelblau gefärbt. Nach Beendigung der Reduktion wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, das Filtrat durch 4—6stündige Dialyse von Elektrolyten befreit; das Dialysat muss schwefelsäurefrei nahezu farblos sein und der Farbstoff wird dann durch Eindampfen isoliert. Man erhält so eine vollkommen amorphe, tief dunkelblaue Masse, die durch Zerreiben bei Wasserbadtemperatur getrocknet werden kann und sich ohne Rückstand in Wasser lösen muss. Die Ausbeute beträgt etwa 7 g.

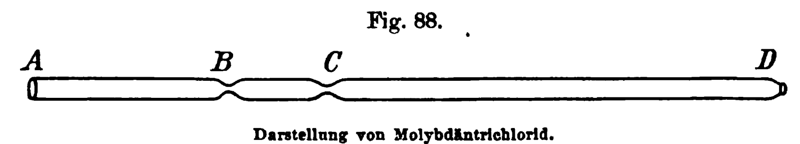
Molybdäntrichlorid, $MoCl_3$.

Nach H. und W. Biltz[3]) verwendet man den bei Molybdänpentachlorid (s. Seite 694) angegebenen Apparat mit einer nach Fig. 88 ge-

[1]) Muspratt, Bd. 5 (1896) 2092.
[2]) Ber. 38 (1905) 2963; s. a. H. u. W. Biltz, Uebungsbeispiele 1920.
[3]) Uebungsbeispiele. P. Liechti und B. Kempe, Ann. 169 (1873) 345.

fertigten Verbrennungsröhre. Die Längen der drei Rohrabschnitte betragen 32 cm, 8 cm, 60—75 cm; der innere Durchmesser an den Verjüngungen bei B, C, D betragen 1—1,2 cm. Wie unten beschrieben, wird aus 6 g Molybdän Pentachlorid hergestellt und zum kleinen Teile in das 8 cm lange Stück, in der Hauptmenge in das 60—75 cm lange Stück des Rohres sublimiert. Man lässt erkalten, verjagt das Chlor durch Kohlendioxyd und dieses durch Wasserstoff. Dann stellt man das Verbrennungsrohr etwas schräg, so dass D höher liegt als A, erhitzt die Stelle bei C in ziemlich kräftigem Wasserstoffstrom bis zum Verdampfen des dort befindlichen Pentachlorides und sorgt dafür, dass immer ein 5 bis 10 cm langes Stück des Rohres C D mit roten Dämpfen erfüllt ist. Zuerst bemerkt man keine Veränderung. Nach einiger Zeit gibt sich am Ende des Ableitungsrohres Chlorwasserstoff zu erkennen, und später bleibt beim Verdampfen des immer wieder nach C zurückfliessenden Pentachlorides ein kupferroter Beschlag und eine kupferrote, oft dunkelkupferrote Masse

Fig. 88.



Darstellung von Molybdäntrichlorid.
(Aus: H. und W. Biltz, Uebungsbeispiele aus der anorg. Experimentalchemie [1913] 212).

zurück. Allmählich schreitet man mit der Erwärmung gegen D hin vor, bis schliesslich alles Pentachlorid in Trichlorid übergegangen ist. Dauer 2—3 Stunden. Man vermeide jede Ueberhitzung; je niedriger die Temperatur ist, desto schöner wird das Präparat. Schliesslich wird der Wasserstoff durch Kohlendioxyd ersetzt und der Rest Pentachlorid aus dem 8 cm langen Teile über das Trichlorid destilliert, wobei kein Pentachlorid beim Präparate zurückbleiben darf; den Ueberschuss lässt man aus D, nach Entfernung des zum Abzuge führenden Rohres wegdampfen. Man lässt erkalten, zerschneidet das Rohr in einige Stücke und stösst die Kristalle mit einem Glasstabe heraus. Ausbeute 4—6 g.

Eigenschaften: Nicht hygroskopische, kristallinische Masse von der Farbe des roten Phosphors; häufig federige Kristallaggregate. Liefert beim Erhitzen an der Luft zuerst weisses wolliges Sublimat, dann wenig braunrote, schliesslich prachtvoll dunkelblaue Dämpfe, während Molybdändichlorid in unreinem Zustande zurückbleibt. Salpetersäure löst besonders beim Kochen leicht, konzentrierte Schwefelsäure löst mit schön blauer Farbe, die beim Erhitzen smaragdgrün wird.

Molybdänpentachlorid, $MoCl_5$.

1. Man bringt nach Liechti und Kempe[1]) am zweckmässigsten einige Porzellanschiffchen mit Molybdän gefüllt in eine lange, 20—25 mm weite, stellenweise federkieldick ausgezogene Glasröhre, trocknet dieselbe in einer trockenen Salzsäureatmosphäre vollständig aus und erhitzt nun das Molybdän im Salzsäurestrom so lange, als noch ein wolliges Sublimat ($MoO_3 \cdot 2\,HCl$) entsteht. Dieses wollige Sublimat lässt sich ganz leicht durch gelindes Erhitzen aus der Röhre verjagen. Ist das Molybdän auf solche Weise gereinigt, so lässt man die Röhre mit Chlorwasserstoff gefüllt erkalten und mindestens während einer Stunde einen trockenen Chlorstrom durch die Röhre streichen. Dies hat den Zweck, die Luft sowohl aus dem Chlorentwicklungsapparate als auch aus dem Trockenapparate völlig zu entfernen. Ist man sicher, dass das Chlor luftfrei ist, so wird das Molybdän gelinde erhitzt, bis braunrote Dämpfe aufzutreten beginnen und das Metall zu glühen anfängt. Durch vorsichtiges Erhitzen gelingt es so in kurzer Zeit, alles Molybdän in das schwarze Molybdänchlorid überzuführen. Letzteres setzt sich zum grössten Teil dicht hinter dem Porzellanschiffchen ab und es genügt ganz mässiges Erhitzen im Chlorstrom, um es nach Belieben in die verschiedenen Abteilungen der Röhre zu sublimieren, welche dann abgeschmolzen werden.

2. H. und W. Biltz[2]) beschreiben die Darstellung von Molybdänpentachlorid in folgender Weise:

Man baut unter einem gut wirkenden Abzug nach Fig. 89 den zur Chlorierung des Molybdäns dienenden Apparat auf. Das Verbrennungsrohr ist an den zwei Verjüngungen innen 1,0—1,2 mm weit; sein kürzerer Teil ist 32 cm, sein längerer Teil 60—70 cm lang. In den kürzeren Teil des Rohres füllt man 6 g gepulvertes, aluminothermisch bereitetes Molybdän. Dann wird ein Kohlendioxyd- und Wasserstoffapparat angestellt, bis aus den Waschflaschen alle Luft verdrängt ist, der Kohlendioxydapparat durch einen Quetschhahn abgeschlossen, und das Molybdän auf dem Reihenbrenner mit Asbestdach noch 1—2 Stunden im Wasserstoffstrome möglichst stark geglüht. Das sich dabei kondensierende Wasser wird mit einem Brenner aus dem offenen Ende bei C verjagt; darauf lässt man im Wasserstoffstrome völlig erkalten. Unterdessen erwärmt man den Chlorentwicklungskolben und leitet das in einer Wasserflasche mit Wasser und zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure gewaschene Gas, wie die Figur andeutet, zum Abzuge, während das nach A führende Gummischlauchstück durch einen Quetschhahn verschlossen ist. Wenn die Luft völlig aus dem Chlorkolben und den Waschflaschen verdrängt ist, was auch

[1]) Ann. **169** (1873) 344.

[2]) Uebungsbeispiele.

bei lebhaftem Chlorstrome wenigstens eine Stunde dauert, dann verdrängt man den Wasserstoff im Rohre durch Kohlendioxyd und dieses durch das Chlor. Die Reaktion beginnt von selbst oder bei ganz schwachem Anwärmen mit dem Reihenbrenner. Ströme eines tiefmattroten Dampfes entweichen und verdichten sich hinter der Verjüngung bei B. Unter schwachem Erwärmen des Molybdäns mit dem Reihenbrenner und gelegentlichem Erwärmen der Verjüngung bei B durch Herüberfahren mit der Bunsenflamme wird das Präparat in BC angesammelt, wo es sich als Regen feinster Kristallblättchen niederschlägt. Jede stärkere Erwärmung soll vermieden werden. Nach Beendigung der Darstellung bleiben nur wenig graue Flöckchen links von B zurück. Während des Versuches ist an C ein nach oben führendes weites Glasrohr mit weitem Gummischlauche angesetzt.

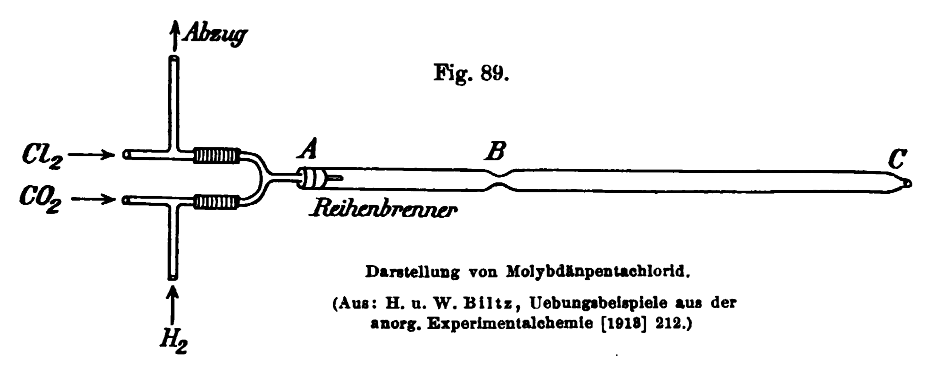


Fig. 89.

Darstellung von Molybdänpentachlorid.
(Aus: H. u. W. Biltz, Uebungsbeispiele aus der anorg. Experimentalchemie [1918] 212.)

Man lässt im Kohlensäurestrom erkalten, verschliesst C mit einem Kork und schmilzt bei B mit dem Gebläse ab. Die Kristalle werden durch wiederholtes Aufklopfen gelockert und in ein 35 cm langes, mit Kohlenoxyd gefülltes Präparatenrohr von der Weite des Verbrennungsrohres, das über die Verjüngung C geschoben wird, geschüttet; man schmilzt das Präparatenrohr sofort an einer 20 cm vom geschlossenen Ende entfernten Verjüngung ab. Der im Rohr zurückbleibende Rest löst sich leicht in Alkohol unter starker Erwärmung zu einer smaragdgrünen Lösung, aus der Ammoniak einen graubraunen, flockigen Niederschlag fällt.

Eigenschaften: Rein schwarze Kristalle; nach dem Schmelzen strahlig kristallinischer Körper, leicht schmelzbar und im Chlorstrom unverändert sublimierbar. Grünliche Färbung des Körpers deutet auf Anwesenheit von Oxychlorid, das bei ungenügendem Luftabschluss sich bildet. An der Luft wird die Verbindung blaugrün und zerfliesst allmählich zu einer braunen Flüssigkeit. Mit wenig Wasser liefert sie eine braune, mit mehr eine farblose Lösung. Salpetersäure löst die Substanz farblos, konzentrierte Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die schliesslich in Braun und Gelb übergeht.

Molybdäntribromid, $MoBr_3$.

Molybdäntribromid[1]) wird in ähnlicher Weise erhalten wie das Trichlorid (s. S. 692), indem man trockene Kohlensäure, die durch trockenes Brom mit Bromdämpfen gesättigt ist, über metallisches Molybdän streichen lässt, das in einem Verbrennungsrohre gelinde erwärmt wird.

Eigenschaften: Die Substanz bildet ein aus schwarzen, verfilzten Nadeln bestehendes Sublimat, das in Wasser vollkommen unlöslich ist. Kaum sublimierbar wegen zu grosser Schwerflüchtigkeit und der bei starker Glühhitze stattfindenden Zersetzung in wasserfreies Molybdändibromid und Brom. Wasser benetzt und zersetzt nicht; gasförmiges Ammoniak führt selbst bei niedriger Temperatur völlig in Molybdän über.

Molybdändijodid, MoJ_2.

Man stellt nach M. Guichard[2]) zunächst aus in einer langen Röhre von böhmischem Glas befindlichem gepulverten Molybdän durch Ueberleiten von Chlor Molybdänpentachlorid dar. Darauf leitet man von der entgegengesetzten Seite durch das Rohr einen Kohlensäurestrom und dann unter Erwärmen des Chlorides trockenes Jodwasserstoffgas. Hierbei wird eine ziemlich grosse Menge von Jod frei und durch den Gasstrom mit fortgeführt, während an Stelle des Chlorides ein unschmelzbarer, nicht flüchtiger Körper zurückbleibt, der durch wasserfreien Schwefelkohlenstoff von geringen Mengen noch vorhandenen Jods befreit und bei 100° mehrere Stunden getrocknet wird.

Eigenschaften: Braunes, amorphes, unschmelzbares, nicht flüchtiges, luftbeständiges Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich mit Wasser in der Kälte nur wenig, dagegen beim Kochen bald unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Kalilauge wirkt in der Kälte nur wenig ein. Zersetzt sich im luftleeren Rohr selbst beim Schmelzpunkt des Glases nicht; verliert beim Erhitzen im Rohr an der Luft oder im Sauerstoff Jod und verwandelt sich in Molybdäntrioxyd.

Molybdändisulfid, MoS_2.

I. Kristallisiert.

Kristallisiertes Molybdändisulfid kann nach M. Guichard[3]) gut in folgender Weise gewonnen werden:

Ein Gemenge von 150 g Kaliumkarbonat, 310 g Schwefel und 200 g durch Kalzinieren von reinem Ammoniummolybdat gewonnenem Molyb-

---

[1]) Rosenheim und Braun, Z. anorg. Chem. **46** (1905) 311.

[2]) Compt. rend. **123** (1896) 821; J. B. **1896,** 600; Ann. Chim. Phys. [7] **23,** 439; C.-B. **1901,** II, 620.

[3]) Compt. rend. **129** (1899) 1239; C.-B. **1900,** I, 246.

dändioxyd wird $^1/_2$ Stunde im Perrotschen Gasofen erhitzt und das Einwirkungsprodukt mit Wasser behandelt, wobei das Kaliumpolysulfid gelöst wird, während etwa 80 g Molybdändisulfid zurückbleiben. (Siehe auch unter Molybdäntrisulfid S. 697).

II. Amorph.

Amorphes Molybdändisulfid wird nach M. Guichard[1]) erhalten, wenn ein Gemisch von 50 g kristallisiertem, fein gepulvertem Ammoniummolybdat mit 100 g Schwefel und Russ eine Stunde im Perrotschen Ofen erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt enthält noch Sauerstoff und wird deshalb nochmals mit Schwefel erhitzt.

Eigenschaften: Molybdändisulfid bildet ein schwarzes, glänzendes Pulver. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wird es allmählich zu Metall reduziert. Es lässt sich auch unter Druck durch Schwefeldämpfe nicht in Molybdäntrisulfid überführen.

Molybdäntrisulfid, MoS_3.

1. Zur Gewinnung von Molybdäntrisulfid werden nach J. Milbauer[2]) 2 g durch Glühen von Ammoniummolybdat erhaltenes Molybdänoxyd allmählich in 10 g geschmolzenes Rhodankalium eingetragen. Es erfolgt eine starke Gasentwicklung. Durch Auslaugen der Reaktionsschmelze mit Wasser erhält man stahlfarbene Kristalle von Molybdändisulfid. Im dunkelbraunen Filtrate sind neben Kaliumsulfomolybdat überschüssiges Rhodankalium und eine bedeutende Menge Zyankalium enthalten; beim Ansäuern entsteht eine schwarzbraune Fällung von Molybdäntrisulfid. Man filtriert ab und zieht mit Schwefelkohlenstoff aus.

2. R. F. Weinland und K. Sommer[3]) benützen zur Darstellung von reinem Molybdäntrisulfid das Ammoniumsulfomolybdat, welches von Krüss[4]) aus Ammonmolybdat und Schwefelwasserstoff nach folgender Vorschrift bereitet wird: 5 g molybdänsaures Ammonium, $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,94 versetzt. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wodurch sich dieselbe anfangs gelb, später tiefrot färbt; nach $^1/_2$ Stunde fällt plötzlich eine reichliche Menge von zum Teil wohl ausgebildeten Kristallen nieder, welche im Vakuum getrocknet werden. Aus der Lösung des so erhaltenen Ammoniumsulfomolybdates wird durch verdünnte Schwefelsäure reines Molybdäntrisulfid gefällt.

---

1) Compt. rend. **129** (1899) 1239; C.-B. **1900**, I, 246.
2) Z. anorg. Chem. **42** (1904) 441.
3) Z. anorg. Chem. **15** (1897) 43.
4) Ann. **225** (1884) 29.

Eigenschaften: Schwarzbraunes Pulver, welches beim Erhitzen unter Luftabschluss Schwefel verliert und metallglänzendes Molybdändisulfid gibt. In Wasser, besonders in heissem, ist es etwas mit dunkelgelber Farbe löslich. Schwer löst es sich, ausser beim Kochen, in konzentrierter Kalilauge, wobei es teilweise zu Kaliumpersulfomolybdat wird.

Molybdäntetrasulfid, MoS_4.

30 g Molybdänsäure werden nach Krüss[1]) mit 14,396 g reinem trockenen Kaliumkarbonat geschmolzen, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und die Schmelze eine gleichmässige Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird der Kuchen von K_2MoO_7 fein zerrieben und mit 120 ccm Wasser gekocht, bis sich möglichst viel gelöst hat; hierauf wird schnell filtriert und das Filtrat mit ca. 350 ccm Wasser verdünnt, worauf es auch nach dem Erkalten klar bleibt. In diese Lösung wird bei 10 bis 15° Schwefelwasserstoff bis zur Uebersättigung eingeleitet und die Flüssigkeit in einem Kolben auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis rote prismatische Kristalle sich auszuscheiden beginnen. Hierauf wird die Flüssigkeit während langsamen Erkaltens der Kristallisation überlassen, wobei sich neben grossen Mengen blutroter Kristalle nicht unbeträchtliche Mengen von Molybdändi-, Molybdäntrisulfid und von gallertartig sich zusammenballenden Sulfomolybdaten abscheiden. Die ganze Masse wird hierauf in ein grosses, hohes, zylindrisches Gefäss gebracht und mit 8 bis 9 Liter eiskalten Wassers versetzt, einigemal mit demelben geschüttelt und hierauf mit dieser Flüssigkeitsmenge etwa 12 Stunden bei 0° stehen gelassen. Während dieser Zeit lösen sich die gallertartigen Massen von Sulfomolybdaten in dem eiskalten Wasser gänzlich auf, während sich zugleich die roten Kristalle, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, zusammen mit den Sulfiden des Molybdäns am Boden des Gefässes allmählich vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf mit dem Heber abgezogen, das Ungelöste abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure kein Molybdäntrisulfid, sondern einen durchscheinend roten voluminösen Niederschlag fallen lässt. Die auf dem Filter befindlichen Kristalle werden durch fortgesetzte Behandlung mit Wasser von 30—40°, in welchem sie verhältnismässig leicht löslich sind, von Molybdändi- und Molybdäntrisulfid getrennt; aus der entstandenen Lösung wird nach dem Erkalten durch Salzsäure das Molybdäntetrasulfid als ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag gefällt. Bei der Herstellung der Lösung der roten Kristalle ist besonders zu beachten, dass dieselben, längere Zeit mit Wasser von 30—40° behandelt, sich zu zersetzen beginnen. Man muss daher mit dem Lösen aufhören.

[1]) Ann. **225** (1884) 41.

wenn eine Probe der vom Filter ablaufenden Flüssigkeit nicht mehr rot, sondern etwas dunkler, braunrot gefällt wird. Das auf diese Weise erhaltene Schwefelmolybdän wird mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, bei 100° getrocknet, dann nochmals zerrieben und abermals mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Durch längeres Trocknen bei 140° im Schwefelwasserstoffstrom und wiederholte Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wird das Präparat frei von Wasser, bzw. beigemengtem Schwefel erhalten.

Eigenschaften: Frisch gefällt bildet Molybdäntetrasulfid einen dunkelroten, durchscheinenden, voluminösen Niederschlag, nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkelzimtbraunes Pulver. Wird von Alkalisulfid in der Kälte schwer, beim Kochen leicht zu Persulfomolybdaten gelöst.

Phosphormolybdänsäure, $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 12H_2O$.

Acidum phosphomolybdaenicum.

Zur Darstellung der Phosphormolybdänsäure kocht man Ammoniumphosphormolybdat mit Königswasser, bis das Ammoniak zersetzt ist. Beim Verdunsten scheidet sich die Phosphormolybdänsäure von der Zusammensetzung $H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 12\,H_2O$ aus. Aus reinem Wasser kristallisiert die Säure mit einem Gehalt von 24% Wasser aus[1]).

Eigenschaften: Gelbe, in Wasser leicht lösliche, trikline Prismen.

Lösung der Phosphormolybdänsäure.

Die Lösung der Phosphormolybdänsäure (oder gewöhnlich die ihres Natriumsalzes in Salpetersäure), welche als Reagens auf Alkaloide dient, bereitet man auf folgende Weise:

Ein beliebiges, auf etwa 50—60° erwärmtes Quantum Natriumphosphatlösung wird mit so viel von einer mit überschüssiger Salpetersäure versetzten Lösung von Ammoniummolybdat gemischt, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absetzen wird der entstandene körnigkristallinische Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in möglichst wenig erwärmter Natriumkarbonatlösung aufgelöst. Letztere Lösung wird dann zur Trockene verdunstet und der Rückstand so lange schwach geglüht, als noch Ammoniak sich entwickelt. Die schliesslich verbleibende Salzmasse wird in dem zehnfachen Volumen Wasser gelöst und mit soviel Salpetersäure versetzt, dass der anfänglich entstehende Niederschlag wieder verschwindet.

---

[1]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrb. der pharmaz. Chemie, 5. Aufl. (1907) I, 965; s. a. Z. anal. Chem. 28 (1889) 144.

Wolfram, W.

Die Darstellung von metallischem Wolfram geschieht nach Roscoe[1]) in der Weise, dass man alkalifreies Wolframtrioxyd in einem Platin- oder Porzellanrohr mittels reinen Wasserstoffes bei heller Rotglut reduziert. Da die Reduktion erst bei sehr hoher Temperatur zu Ende geht, benutzt Warren[2]) dünne Röhren aus Kalk und erhitzt mittels einer Knallgasflamme.

Eigenschaften: Körniges Pulver von zinnweisser Farbe und starkem Metallglanz. Schmp. 3000°. Spez. Gew. 18,71 bis 18,74 (20°). Luftbeständig bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen verbrennt es zu Wolframsäureanhydrid. Salzsäure und Schwefelsäure wirken kaum ein, leichter Salpetersäure oder Königswasser.

Wolframtrioxyd, WO_3.

Wolframsäureanhydrid.

1. Wolframtrioxyd wird erhalten, wenn man Ammoniumwolframat in einem Porzellantiegel anfangs mit dem Bunsenbrenner und schliesslich über dem Gebläse glüht.

2. Zur Darstellung von Wolframtrioxyd fällt man nach B. Kalischer[3]) zweckmässig eine siedende Lösung von Natriumwolframat mit konzentrierter Salzsäure und etwas Salpetersäure unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf. Zur Befreiung vom Alkali muss wochenlang mit viel Wasser dekantiert werden. Die aufgeschlämmte Wolframsäure wird auf dem Wasserbade vollständig eingedampft und dann auf freier Flamme stark geglüht, wobei die Masse ein dunkleres Gelb annimmt.

Eigenschaften: Zartes, gelbes Pulver, das sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkelorange färbt. Das reine Trioxyd wird unter völlig reinem Wasser bei ziemlich langer Einwirkung der Sonnenstrahlen nicht grün, bei Zusatz von geringen Spuren Staub sehr schnell. Beim Erhitzen auf 1750° bleibt es unverändert.

Wolframsäure, H_2WO_4.

Gelbe Wolframsäure, Acidum wolframicum.

Man erhitzt nach H. und W. Biltz[4]) 3 g Ammoniumwolframat mit einer Mischung von 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure in einer Abdampfschale während 5 Minuten zum

[1]) Ann. **162** (1872) 350; s. a. Fischer, Z. anorg. Chem. **81** (1613) 170.
[2]) Chem. News **70** (1894) 102.
[3]) Dissertation, Berlin 1902.
[4]) Uebungsbeispiele.

schwachen Sieden. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, saugt ab, wäscht mit heissem Wasser nach, bis das abfliessende Wasser neutral reagiert, und trocknet im Wasserdampftrockenschranke.

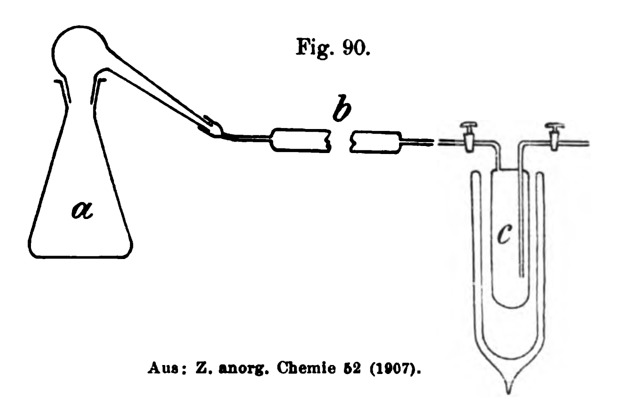
Eigenschaften: Gelbes Pulver. Ist nach Laurent bei 200° noch beständig. Beim Glühen verliert die Säure das Wasser und geht in Wolframtrioxyd über.

Wolframhexafluorid, WF_6.

1. Die Darstellung grösserer Mengen von Wolframhexafluorid geschieht nach O. Ruff[1]) in Platingefässen auf folgende Weise:

In der Retorte a werden durch eine gute Kältemischung 10 g Flußsäure (aus etwa 40 g Kaliumfluoridfluorwasserstoff) kondensiert und dieser hernach ungefähr ebensoviel Wolframhexachlorid hinzugefügt. Darauf wird der Retortenhelm aufgesetzt und an seiner Endöffnung ein

Fig. 90.



Aus: Z. anorg. Chemie 52 (1907).

kupfernes, mit geschmolzenem Chlorkalzium gefülltes Trockenrohr angeschlossen, um Luftfeuchtigkeit fernzuhalten; man überlässt nun das Ganze, ohne die Kältemischung zu erneuern, sich selbst. Von Zeit zu Zeit wird das Trockenrohr gelöst, um die nach wenigen Minuten schon austretenden Gase — Salzsäure und Flußsäure — auf Wolframhexafluorid zu prüfen. Dasselbe erscheint, wenn die Kältemischung sich auf ca. — 2° erwärmt hat und kann dann leicht durch einen blauen Beschlag auf einem blanken Silberblech, das man in den Dampf hineinhält, nachgewiesen werden. Nun wird an Stelle des kupfernen Chlorkalziumrohres ein ca. 40 cm langes und $1^1/_2$ cm weites Platinrohr b, das mit Titantetrachlorid getränkte Koksstückchen[2]) von Erbsengrösse enthält, über das Helmende

[1]) Z. anorg. Chem. 52 (1907) 257.

[2]) Möglichst reiner Koks wird zerkleinert, in einem paraffinierten Becherglase mit wässeriger Flußsäure acht Tage lang ausgezogen, im Soxhletapparat zur Entfernung der letzten Reste Flußsäure mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen, bei 120°

geschoben; dann wird das Platinrohr zum Auffangen des Wolframhexafluorides mit einem Zweihahnkolben aus Platin (c) verbunden, welcher durch eine Alkohol-Kohlensäure-Kältemischung gekühlt wird, und schliesslich wird das Austrittsrohr des Zweihahnkolbens durch ein kupfernes Chlorkalzium-Trockenrohr gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Gedichtet werden die ineinander gesteckten Verbindungsstellen der einzelnen Teile durch geschmolzenen Schwefel oder Paraffin. Die Reaktion ist bald, nachdem die die Platinretorte umgebende Kältemischung Zimmertemperatur angenommen hat, auch beendet.

Das in dem vorgelegten Zweihahnkolben verdichtete Hexafluorid ist noch mit geringen Mengen Salzsäure und Flußsäure verunreinigt, die der Umsetzung mit dem Titantetrachlorid entgingen. Um sie zu beseitigen, werden einige Kubikzentimeter Titantetrachlorid zu dem noch unreinen Hexafluorid durch Abkühlen des Zweihahnkolbens eingesogen und darauf die Hähne geschlossen; nun lässt man die Vorlage durch Herausnehmen aus der Kältemischung sich für einige Augenblicke bis auf — 20° erwärmen, schüttelt tüchtig durch, kühlt wieder auf — 75° und öffnet dann durch rasches Drehen des Hahns. Das Erwärmen, Umschütteln, Abkühlen und Wiederöffnen wird mehrere Male wiederholt. Schliesslich sind in der Vorlage als Verunreinigungen nur noch flüssiges Titantetrachlorid, festes Titantetrafluorid und etwas Salzsäuregas anwesend. Zur Reinigung von dem letzteren wird die Platinvorlage bei — 70° bis — 80° auf 3—4 mm Druck evakuiert. Hiebei geht allerdings mit der Salzsäure auch etwas Wolframhexafluorid, infolge der bei dieser Temperatur schon merkbaren Dampftension des letzteren, verloren. Zur Trennung vom Titantetrachlorid und Titantetrafluorid wird das Gas schliesslich aus der Platinvorlage in einen vorher evakuierten zweiten Platinkolben oder entsprechenden Glaskolben überdestilliert.

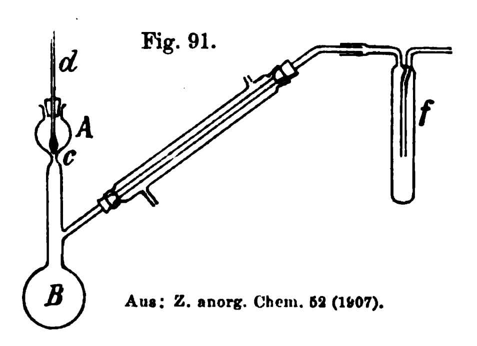
2. Wolframhexafluorid lässt sich nach O. Ruff[1]) auch herstellen aus Wolframhexachlorid und Antimonpentafluorid. Da die Reaktion ($WCl_6 + 3SbF_5 = WF_6 + 3SbF_3 \cdot Cl_2$) zwischen Wolframhexachlorid und Antimonpentafluorid unter Umständen explosionsartig verlaufen kann, so muss das Antimonpentafluorid dem Wolframhexachlorid allmählich hinzugefügt werden. In den Kolben B (Fig. 91) kommt das Wolframhexachlorid und in die Kugel A das Antimonpentafluorid. Durch vorsichtiges Lüften

getrocknet und vor jedesmaligem Gebrauche im Porzellantiegel ausgeglüht. Um die Koksstückchen mit Titantetrachlorid innig zu tränken, werden sie mit diesem in einem durch ein Chlorkalziumrohr gegen Feuchtigkeit geschützten Reagenzrohr bis zum Sieden des Titantetrachlorides erhitzt, darauf in ein auf einer Saugflasche befestigtes Rohr geschüttet, auf dessen Boden sich eine Filterplatte befindet, und so von dem überschüssigen Titantetrachlorid befreit.

[1]) Z. anorg. Chem. **52** (1907) 256.

des Schliffes c mittels des Glasstabes d lässt man das Antimonpentafluorid vorsichtig in B einlaufen, bis weiterer Zusatz keine Reaktion mehr hervorbringt. Schliesslich wird der Inhalt des Kolbens noch erhitzt (nicht über 90°), um auch das gelöste Wolframhexafluorid überzutreiben. Das in der Vorlage f gesammelte Wolframhexafluorid enthält etwas Chlor aus dem bei der Reaktion gebildeten Chlorofluorid, welches aber durch einfaches Auftauenlassen und einmaliges Aufsieden des Wolframhexafluorides leicht zu entfernen ist. Ausbeute 60—80% der Theorie.

Fig. 91.



Aus: Z. anorg. Chem. 52 (1907).

E i g e n s c h a f t e n : Farbloses Gas. Bei 700 mm und 19,5° verdichtet es sich zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, die unter 2,5° zu einer weissen festen Masse erstarrt. Raucht an der Luft stark unter Bildung bläulichweisser Nebel. Wasser zersetzt unter Abscheidung von gelbem Wolframtrioxydhydrat.

Wolframtetrachlorid, WCl_4.

Das Tetrachlorid bildet bei der Darstellung des Pentachlorides nach R o s c o e (s. Seite 704) den nichtflüchtigen Rückstand, welcher ausserdem noch Hexa- und Pentachlorid enthält. Um es rein zu erhalten[1]), wird es im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom (zweckmässig in einem Schwefelsäurebade) erhitzt. Die überdestillierten flüchtigen Chloride werden wieder zurückgegossen und diese Operation wiederholt, um etwa bei der ursprünglichen Reduktion gebildetes Dichlorid in Tetrachlorid überzuführen. Schliesslich hinterbleibt bei der Destillation das nicht flüchtige Tetrachlorid in reinem Zustande.

E i g e n s c h a f t e n : Lose, kristallinische graubraune Masse, die nicht so stark hygroskopisch ist wie das Pentachlorid. Wird durch Wasser zersetzt. Nicht schmelzbar und nicht flüchtig. Beim Erhitzen unter Luftabschluss wird es zersetzt in Pentachlorid, welches überdestilliert, und Dichlorid, welches zurückbleibt.

[1]) Ann. **162** (1872) 358.

Wolframpentachlorid, WCl_5.

Bei der Destillation von Wolframhexachlorid im Wasserstoffstrom findet die Bildung niederer Chloride statt, von denen nur das Pentachlorid flüchtig ist. Man destilliert nach Roscoe[1]) das Produkt drei- oder viermal, so dass ein fester Rückstand (Tetrachlorid und Dichlorid) bleibt und fraktioniert das Destillat dann noch in einem Kohlensäurestrom.

Eigenschaften: Glänzend schwarze, nadelförmige Kristalle, die beim Zerreiben ein grünes Pulver geben. Die Substanz ist ausserordentlich hygroskopisch und überzieht sich an der Luft mit einer grünen, metallisch glänzenden Schicht. Mit Wasser erfolgt hydrolytische Spaltung. Schmp. 248°, Sdp. 275°.

Wolframhexachlorid, WCl_6.

1. Bei der Darstellung von Wolframhexachlorid geht man von oxydfreiem, metallischem Wolfram aus und erhitzt dasselbe im Chlorstrom. Um das Metall vollständig oxydfrei zu erhalten, erhitzt man es nach B. Kalischer[2]) zuerst zweckmässig im Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom; dabei wird meist ein geringer Anflug eines bräunlichen Sublimates beobachtet. Hierauf verdrängt man den Wasserstoffstrom durch Kohlensäure, dann leitet man aus einer Bombe Chlor ein; nachdem die Kohlensäure durch Chlor verdrängt ist, beginnt man mit dem Erhitzen im starken Chlorstrom. Als Nebenprodukt ist die Bildung eines lockeren Aggregates von Oxychloriden nicht zu vermeiden. Diese lassen sich aber leicht an das hintere Ende des Rohres treiben, bevor das reine Hexachlorid sublimiert.

2. Nach A. Michael und A. Murphy jr.[3]) verfährt man zur Darstellung reinen Wolframhexachlorides am besten folgendermassen:

Man stellt sich zuerst eine Lösung von trockenem Chlor in Tetrachlorkohlenstoff her. Wenn Kohlenstofftetrachlorid rein und trocken ist, ist eine solche Lösung unbegrenzt lange haltbar und das Chlor ist in dieser Lösung viel reaktionsfähiger als im gasförmigen Zustande. Dann erhitzt man in einem Glasrohr Wolframtrioxyd in dieser Chlorlösung auf 280°. In 3—4 Stunden ist der Ersatz des Sauerstoffes durch Chlor vollständig. (Bei 240° bildet sich Wolframoxytetrachlorid $WOCl_4$.) Um das Hexachlorid unzersetzt zu erhalten, werden die Kristalle mit Kohlenstofftetrachlorid gewaschen, bis sie frei von Phosgen sind; dann lässt man das Tetrachlorid abtropfen und trocknet das im Glasrohr befindliche Präparat

[1]) Ann. **162** (1872) 358.
[2]) Dissertation, Berlin 1902; s. a. Ann. **162** (1872) 351.
[3]) Am. Chem. J. **44** (1910) 382; C.-B. **1910**, II, 1864.

bei 150°. Hierauf bringt man das Glasrohr in den Exsikkator, der mit Kohlendioxyd gefüllt ist und trocknet die Substanz im Vakuum.

Eigenschaften: Schwarzviolette, glänzende Kristalle, nach A. Michael und A. Murphy stahlblaue Nadeln vom Schmp. 275°. Unter dem Einflusse des Lichtes und noch stärker der Feuchtigkeit der Luft zersetzen sich dieselben unter Salzsäureentwicklung. Beim Erhitzen im Reagenzrohr bilden sich zunächst Oxychloride; dann sublimiert reines Hexachlorid, so dass hierin ein einfaches Reinigungsverfahren besteht (B. Kalischer). Nach Roscoe[1]) verändert sich reines Wolframhexachlorid nicht an feuchter Luft, die geringste Beimengung von Oxychlorid hingegen bewirkt die sofortige Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Wasser wirkt erst bei einer Temperatur von etwa 60° auf reines Chlorid ein, während ein unreines Präparat sich sofort in der Kälte mit Wasser in Salzsäure und gelbes oder grünlichgelbes Oxyd umsetzt. Das Chlorid ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Man bewahrt es am besten in braunen Flaschen auf. Wolframhexachlorid bildet das Ausgangsmaterial zu den übrigen Chlorverbindungen des Wolframs.

Wolframdisulfid, WS_2.

Zur Gewinnung von reinem Wolframdisulfid geht man nach Corleis[2]) von normalem Ammoniumsulfowolframat aus, das man sich folgendermassen herstellt: Man löst 10 g Wolframsäurehydrat in 100 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,94 und 20 ccm Wasser, leitet 4—5 Stunden Schwefelwasserstoff ein, filtriert und überlässt die Flüssigkeit in einem ganz gefüllten und geschlossenen Gefäss der Kristallisation. Nach mehreren Stunden beginnt die Ausscheidung orangegelber Kristalle, welche nach etwa 8 Tagen beendet ist. Die Kristalle werden abfiltriert, zuerst mit wenig Schwefelwasserstoffwasser, dann mit Alkohol und wasserfreiem Aether gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Werden diese im trockenen Zustande ziemlich beständigen Kristalle im Kohlensäurestrom stark geglüht, so erhält man Wolframdisulfid in porösen Pseudomorphosen. Man kann auch gepulvertes Ammoniumsulfowolframat eine Stunde in einem Glasrohr im Verbrennungsofen im trockenen Wasserstoffstrom erhitzen.

Eigenschaften: Grauschwarzes, weiches Pulver, das durch Druck metallglänzend und stahlgrau wird. Bei längerem Glühen an der Luft hinterlässt es braunes Wolframtrioxyd, welches schliesslich bei heftiger Hitze grün wird. Durch Glühen mit dem Gebläse in einem Platinrohr im Wasserstoffstrom wird es zu Metall reduziert.

[1]) Ann. **162** (1872) 351. S. a. H. u. W. Biltz, Uebungsbeispiele.

[2]) Ann. **232** (1886) 261.

Wolframtrisulfid, WS_3.

Eine konzentrierte Lösung von Ammoniumsulfowolframat wird nach Corleis[1]) in einer weithalsigen Stöpselflasche mit überschüssiger Salzsäure versetzt, dann die Flasche mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllt und verschlossen. Der Niederschlag wird nach dem Absetzen durch öfteres Dekantieren mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Man filtriert hierauf unter Ausschluss der Luft im Kohlensäurestrom und trocknet in Kohlensäureatmosphäre bei 100°.

Eigenschaften: Schokoladebraunes Pulver, welches sich dem Charakter einer starken Sulfosäure entsprechend in einer konzentrierten Lösung von primärem Alkalikarbonat in der Kälte unter Kohlendioxydentwicklung auflöst. In einer Retorte erhitzt, verwandelt es sich unter geringer Schwefelwasserstoffentwicklung in Wolframdisulfid.

Phosphorwolframsäure, $H_3PO_4 \cdot 12\,WO_3 \cdot nH_2O$.

Acidum phosphowolframicum.

Zur Darstellung löst man nach E. Drechsel[2]) 500 g möglichst reines saures wolframsaures Natrium und 250 g kristallisiertes phosphorsaures Natrium in einer Schale in 500 ccm Wasser unter Erhitzen und dampft bis zur Kristallisation ein; dann setzt man unter gutem Umrühren und anfangs in kleinen Mengen 700—800 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1,14) zu der kochenden Lösung und dampft wieder bis zur Bildung einer Kristallhaut ein, worauf man erkalten lässt. Nun bringt man die Flüssigkeit samt den ausgeschiedenen Kristallen in einen grossen Scheidetrichter und setzt allmählich und unter heftigem Umschütteln alkoholfreien Aether zu, bis letzterer eine Schicht über der sauren Flüssigkeit bildet. Dann lässt man sie stehen, bis die unterste, etwas gelblich gefärbte Aetherlösung sich völlig geklärt hat, zieht dieselbe in eine Schale ab und verjagt nach Zusatz etwa des gleichen Volumens Wasser den Aether auf dem Wasserbade. Färbt sich hiebei die Lösung etwas bläulich, so setzt man tropfenweise Chlorwasser zu, bis die Färbung verschwunden ist und dampft zur Trockene ein. Die rückständige trockene Säure löst sich namentlich beim Erwärmen völlig klar in Wasser und scheidet sich aus der heissen konzentrierten Lösung beim Erkalten in prachtvollen Kristallen ab.

Eigenschaften: Glänzende, farblose Kristalle; in saurer Lösung beständig, wird die Verbindung durch Kochen mit Alkalien in Phosphat und Wolframat gespalten; Merkuronitrat gibt gelbe, in Wasser fast unlösliche Niederschläge.

[1]) Ann. 232 (1886) 264.
[2]) Ber. 20 (1887) 1452.

Uran, U.

1. Uran lässt sich aus Uranchlorür nach folgender Vorschrift von Zimmermann[1]) darstellen: In einen mit Schraubendeckel verschliessbaren Eisenzylinder bringt man zunächst eine Schicht von ausgeglühtem Natriumchlorid, dann klein geschnittene Stückchen Natrium (auf 10 Teile Uranchlorür 3—4 Teile Natrium) und hierauf wieder Chlornatrium; nachdem man nun das sehr hygroskopische Uranchlorür möglichst rasch in den Tiegel geschüttet hat, bedeckt man schliesslich das Ganze mit Chlornatrium, schraubt den erwärmten Deckel auf und erhitzt im Holzkohlenfeuer. Unterbricht man bei dunkler Rotglut des Tiegels die weitere Erhitzung, so erhält man das Uran in pulverförmigem Zustande; steigert man dagegen die Temperatur bis zur Weissglut des eisernen Gefässes, so findet sich das Uran in geschmolzenem Zustande in Form von mehr oder minder grossen silberglänzenden Kugeln. Der Tiegelinhalt wird nach dem Erkalten zunächst, um die Reaktion von noch vorhandenem Natrium zu mässigen, mit Alkohol, später zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser ausgezogen, das zurückbleibende Uran wird hierauf mit Alkohol und Aether behandelt und schliesslich bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, das Metall absolut rein.

2. Nach Moissan[2]) verfährt man folgendermassen: Man bringt in einen sehr dicken Eisenzylinder mit Schraubendeckel schichtenweise 300 g Natriumuranchlorür ($UCl_4 \cdot 2NaCl$; s. S. 346) und 100 g frisch aufgeschnittenes Natrium. Nachdem der Apparat verschlossen ist, bringt man ihn in ein sehr lebhaftes Holzfeuer, wo er 25 Minuten lang erhitzt wird. Die Reaktionswärme genügt, um den Eisenblock nach kurzem Erhitzen auf Weissglut zu bringen. Nach dem Erkalten wird der Zylinder geöffnet, die pulverige Substanz zur Entfernung des noch vorhandenen Natriums mit Alkohol behandelt, dann rasch mit kaltem, ausgekochtem Wasser gewaschen, zuletzt mit Alkohol und Aether abgespült.

Eigenschaften: Aus dem Schmelzfluss erstarrtes Uran ist ein silberglänzendes sehr hartes Metall, das schwerer schmelzbar ist als Platin. Es besitzt das spez. Gew. 18,685. Bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, verbrennt es bei ziemlich niedriger Entzündungstemperatur mit hellem, weissem Licht.

---

[1]) Ber. **15** (1882) 847.

[2]) Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896) 266.

Uranoxydul, UO_2.

Uranooxyd.

1. Beim Erhitzen von Uranylbromid (UO_2Br_2) entsteht, wie Oechsner de Koninck[1]) gefunden, unter glatter Abspaltung des Broms Uranoxydul als ziegelrote Substanz, die beim Erhitzen im Wasserstoffstrom, ohne sich chemisch zu verändern, schwarz wird.

2. Nach Colani[2]) erhält man kristallisiertes Uranoxydul durch Einwirkung von Wasser auf Natriumuranchlorür (Na_2UCl_6). Man lässt Wasserdampf, der durch einen Kohlensäurestrom mitgeführt wird, in einer Glasröhre über das genannte Doppelchlorid streichen, das sich in einem Porzellanschiffchen befindet, wobei man die Substanz von aussen erhitzt. Die Reaktion beginnt unterhalb der Schmelztemperatur des Salzes und macht sich durch eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar. Ein wenig unter Rotglut wird die Reaktion sehr lebhaft; das Chlorid kriecht allmählich über das Schiffchen heraus und wandert dem Wasserdampf entgegen, wobei es sich in kristallisiertes Uranoxydul und Natriumchlorid verwandelt. Die Masse wird, wenn die Operation beendet ist, mit Wasser aufgenommen; es hinterbleibt das Uranoxydul als schwarzes Kristallpulver. Die dünnsten Kristalle sind rötlich und unter dem Mikroskop durchscheinend.

Eigenschaften: Im kristallinischen Zustande bildet die Substanz ein schwarzes Kristallpulver. Verbrennt im Knallgasgebläse mit Funkensprühen; wird auch bei mässigem Erhitzen an der Luft zu grünem Uranoxyduloxyd.

Urantrioxyd, UO_3.

Uranyloxyd, Uransäureanhydrid (Uransäure).

1. Man trocknet nach A. Rosenheim[3]) Uranylhydroxyd im Trockenschranke bei 100° und erhitzt das Pulver unter Umschütteln im Probierrohre auf 250—300°, am einfachsten in einem Paraffin- oder Oelbade unter dem Abzuge, bis es ziegelrot geworden ist.

2. Urantrioxyd erhält man nach Lienau[4]), indem man Uranylnitratlösung mit Ammoniak fällt, den gelben Niederschlag von Ammoniumuranat trocknet, fein zerreibt und in einem Erlenmeyerkolben 30 Stunden lang auf 250° erhitzt. Im Sandbade ist die Temperatur nicht gleichmässig genug, so dass man leicht nicht einheitliche Produkte erhält.

Eigenschaften: Orangegelbes Pulver, das sich beim Glühen in Uranoxyduloxyd und Sauerstoff zersetzt.

[1]) Compt. rend. **135** (1902) 900.

[2]) Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1907) 76.

[3]) Z. anorg. Chem. **20** (1899) 285; s. a. H. u. W. Biltz, Uebungsbeispiele.

[4]) Dissertation, Berlin 1898.

Uranylhydroxyd, $UO_2(OH)_2$.

Uransäure.

Nach einer Vorschrift von Malaguti[1]) verdampft man die Lösung von Uranylnitrat in absolutem Alkohol unter Siedehitze, wobei sich bei einer gewissen Konzentration unter Aufbrausen Dämpfe von Salpetersäureester, Stickoxyde, Aldehyd und Ameisensäure entwickeln. Aus der entstehenden orangegelben Masse wird das noch vorhandene Uranylnitrat mit siedendem Wasser ausgezogen.

Eigenschaften: Orangegelbe bzw. ziegelrote Masse, die beim Erhitzen Wasser und Sauerstoff verliert.

Uranoxyduloxyd, U_3O_8.

Uranouranioxyd.

Man verfährt nach Zimmermann[2]) folgendermassen: Die chlorwasserstoffsaure Lösung von Uranylhydroxyd des Handels wird mit Schwefelwasserstoff in der Wärme gesättigt und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Der gebildete Niederschlag, welcher Schwefelarsen und geringe Mengen anderer Schwefelmetalle enthält, wird abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat im Ueberschuss versetzt; nach kurzem Erwärmen gibt man schliesslich zur Flüssigkeit noch Ammoniumsulfid. Das Uran bleibt als Ammoniumdoppelsalz in Lösung, während die übrigen Metalle der sog. Schwefelammoniumgruppe gefällt werden; nachdem letztere entfernt sind, wird das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die gelöste Kohlensäure durch Kochen der Flüssigkeit ausgetrieben und hierauf das Uran durch Ammoniak und Ammoniumsulfid als schokoladebraun gefärbtes Uranylsulfid gefällt. Man erwärmt jetzt auf dem Wasserbade, bis der grösste Teil des Schwefelammoniums zersetzt ist, filtriert das gebildete Gemenge von Urandioxyd und Schwefel ab und glüht es nach dem Auswaschen mit Wasser heftig über dem Gasgebläse. Das hierdurch erhaltene Uranoxyduloxyd wird in Salpetersäure gelöst und die entstandene, nötigenfalls filtrierte Uranylnitratlösung bis zur Kristallisation abgedampft. Die Kristallmasse behandelt man mit Aether, in welchem sich salpetersaures Uran mit Leichtigkeit löst; nach Entfernung eines etwa ungelöst bleibenden Teiles wird das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft und alsdann der Rückstand stark geglüht; nachdem das gebildete Uranoxyduloxyd nochmals in Salpetersäure gelöst worden ist, wiederholt man die Behandlung des Uranylnitrates mit Aether usw., wie oben angegeben.

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 9 (1843) 463.

[2]) Untersuchungen über das Uran (1882). S. 7.

Eigenschaften: Nach Zimmermann dunkelgrünes Pulver; wird durch langes Glühen in einer Stickstoff- oder Kohlensäureatmosphäre zu Uranoxydul reduziert.

Urantetroxyd, UO_4.

Ueberuransäure.

I. Wasserfrei.

Wenn man eine Uranylnitratlösung zu einer Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure (letztere in grossem Ueberschuss) fügt, so bildet sich, wie Fairley[1]) gefunden, nach genügend langem Stehen manchmal erst nach mehreren Wochen langsam eine kleine Menge eines Niederschlages von Urantetroxyd.

Eigenschaften: Fast weisses, schweres kristallinisches Pulver.

II. Hydratisch, $UO_4 \cdot 4H_2O$.

Nach Fairley[2]) fügt man reines verdünntes Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lösung von Uranylnitrat oder -azetat. Es bildet sich dann ein gelblichweisser Niederschlag, der, wenn das Uransalz im Ueberschuss geblieben ist, sehr stabil ist und ohne Sauerstoffverlust bei 100° getrocknet werden kann. Ist dagegen Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss, so entwickelt sich während des Abfiltrierens infolge von Zersetzung Sauerstoff. Gegenwart von Ueberschuss an Salzen des Kaliums, Natriums, Bariums oder Kalziums verhindert die Fällung.

Eigenschaften: Gelblichweisse Substanz; verliert bei 100° 2 Moleküle Wasser.

Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Urannitrat, Uranicum nitricum.

1. Uranylnitrat wird erhalten durch Lösen von Uranoxydul, Uranoxyduloxyd oder Uranoxyd in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen zur Kristallisation.

2. Aus Uranpecherz wird Uranylnitrat in folgender Weise erhalten: Uranpecherz[3]) wird fein gepulvert und zur Entfernung verschiedener

[1]) J. Chem. Soc. **31** (1877) 133.

[2]) J. Chem. Soc. **31** (1877) 127.

[3]) Das Erz enthält etwa:

76—80 %	Uranoxyduloxyd,
4—6 %	Blei,
3 %	Eisenoxydul,
3—5 %	Kalk,
1—2 %	Magnesia,
1—3 %	Kohlensäure,
2—6 %	Kieselsäure;

ferner etwas Wasser und Schwefel.

Beimengungen, besonders von Erdalkalikarbonaten, mit Salzsäure ausgezogen.

Das so vorbehandelte Erz wird nach Péligot in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene gedampft und der Rückstand mit Wasser extrahiert. Die erhaltene, filtrierte gelbe Lösung (ein rotes Gemenge von Eisenoxyd, arsensaurem Eisen und Bleisulfat bleibt zurück) wird zur Kristallisation eingedampft. Das so erhaltene Uranylnitrat wird zur Reinigung — nach dem Abtropfen in Glastrichtern — umkristallisiert, mit etwas Wasser gewaschen, dann in Aether gelöst. Das nach freiwilligem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Salz wird noch einmal aus heissem Wasser umkristallisiert. Die Mutterlaugen werden nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff zur Trockene gedampft, der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen; aus der Lösung wird nach dem Eindampfen eine weitere Portion des Salzes erhalten.

Nach Arfvedson[1]) wird das Mineral in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure behandelt, bis nur ein weisses Pulver (Kieselsäure, Bleisulfat, basisches Wismutsulfat) als Rückstand vorhanden ist. Die Lösung wird zur Entfernung des Säureüberschusses eingedampft, mit Wasser verdünnt, nach Zusatz von schwefliger Säure (um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren) auf etwa 60° erhitzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat von den Sulfiden kocht man zur Oxydation des Uranoxyduls und Eisenoxyduls mit Salpetersäure und fällt dann mit Ammoniak. Der Niederschlag, bestehend aus Ammoniumuranat, Ferrihydroxyd und geringen Mengen von uransaurem Magnesium, Kalzium, Kobalt, Zink usw., wird, nachdem er gut gewaschen ist, nach einer der beiden folgenden Methoden weiter behandelt:

a) Man erwärmt den Niederschlag einige Zeit mit einer warm zugegebenen ammoniakalischen, nur mässig konzentrierten Lösung von Ammoniumkarbonat, bis das Uran in Lösung gegangen ist und der Rückstand die Farbe des Ferrihydroxydes zeigt. Die schnell abfiltrierte Lösung setzt häufig schon beim Erkalten schöne Kristalle von Uranylammoniumkarbonat ab. Um dieselben auf völlig reines Uranylnitrat zu verarbeiten, werden sie bei Luftzutritt geglüht und dann mit verdünnter Salzsäure digeriert; hiebei hinterbleibt reines, grünes Uranoxyduloxyd, das in Salpetersäure zu Uranylnitrat gelöst wird.

Die Mutterlauge und die Waschwässer werden zur Entfernung des Ammoniaks stark eingedampft, wobei gelbes Ammoniumuranat pulverig ausgeschieden wird.

---

[1]) Pogg. 1 (1824) 245.

b) Nach Delffs[1]) schüttelt man den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag in einer verschlossenen Flasche einige Minuten mit einer auf 35° erwärmten, konzentrierten Lösung von Ammonkarbonat und filtriert dann schnell; das Filtrat setzt bald Kristalle von Uranylammoniumkarbonat ab, die nach dem Waschen mit etwas Wasser und Abpressen mit Filtrierpapier rein sind. Die Flüssigkeit, die durch Auswaschen des auf dem Filter gebliebenen Rückstandes erhalten wird, verarbeitet man nebst der Mutterlauge nach a.

Das Uranylammoniumkarbonat wird unter Luftzutritt geglüht, das dabei erhaltene Uranoxyduloxyd mit Salpetersäure in Uranylnitrat übergeführt.

Eigenschaften: Zitronengelbe, schwach grünstichige Säulen oder Tafeln, die gelbgrün fluoreszieren. Zerfliesst an feuchter und verwittert an trockener Luft. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Kristallwasser. Löst sich bei 14° in 2 Teilen Wasser, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Azeton, unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol.

Prüfung[2]).

Sulfat. Die wässerige Lösung (1:20) soll durch Bariumchloridlösung innerhalb 15 Minuten nicht verändert werden.

Salze der Alkalien. Wird 1 g Uranylnitrat geglüht, der Glührückstand mit 20 ccm Wasser behandelt, filtriert und das Filtrat eingedampft, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Erden. Die Lösung von 1 g Uranylnitrat in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von Ammoniak und Ammonkarbonatlösung im Ueberschuss klar bleiben.

Uranoxydulsalze. Die Lösung von 1 g Uranylnitrat in 20 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure soll durch 0,1—0,2 ccm $^1/_{10}$n-Kaliumpermanganatlösung gerötet werden.

Fremde Metalle. a) Die bei der Prüfung auf Erden erhaltene Flüssigkeit darf nach Zusatz von 2 oder 3 Tropfen Schwefelammoniumlösung weder eine dunkelbraune Farbe annehmen, noch einen Niederschlag abscheiden. b) Die zum Sieden erhitzte Lösung von 5 g Uranylnitrat in 100 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) soll beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht verändert werden.

Urantrichlorid, UCl_3.

Man erhitzt nach Rosenheim und Löbel[3]) ganz reines Urantetrachlorid in einem Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom. Dabei ist

[1]) Pogg. 55 (1842) 229.
[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.
[3]) Z. anorg. Chem. 57 (1908) 235.

absolute Reinheit des Wasserstoffgases, vor allem die Abwesenheit jeder Spur von Sauerstoff unerlässliche Bedingung. Man entwickelt daher den Wasserstoff aus chemisch reinstem Stangenzink und ausgekochter Schwefelsäure und leitet ihn durch ein System von Waschflaschen mit Pyrogallollösung und mit Schwefelsäure, ferner durch eine mit Kupferdraht beschickte und zum Glühen erhitzte Röhre und endlich über Phosphorpentoxyd.

Eigenschaften: Dunkelrote, glänzende, sehr hygroskopische Nadeln; mit Wasser entsteht eine rote Lösung, die sich sofort unter Entwicklung von Wasserstoff grün färbt.

Urantetrachlorid, UCl_4.

Uranchlorür, Uranochlorid.

Man erhält nach Zimmermann[1]) Urantetrachlorid genau unter denselben Bedingungen wie Urantetrabromid (s. Seite 716) durch Glühen eines Gemenges von Uranoxyduloxyd und Kohle in einem mässig raschen Chlorstrom. Bald nach Beginn der Einwirkung des Chlors auf das erhitzte Gemisch wird ein leichtbewegliches, braunes Pulver bis in die äussersten Teile der Glasröhre getragen; später setzt sich an den der erhitzten Stelle zunächst liegenden Teilen eine dunkelgrüne bis schwarze, mit Kristallen durchsetzte Masse an. Das erwähnte braune Pulver ist nach Roscoe Uranpentachlorid, das grüngefärbte kristallinische Sublimat besteht zum grössten Teil aus Urantetrachlorid, ist aber noch durch etwas Pentachlorid verunreinigt. Um letzteres zu entfernen, wird die Stelle der Röhre, an welcher das Sublimat liegt, zum starken Glühen erhitzt, während ein Strom von Kohlendioxyd darüber geleitet wird. Es zerfällt unter diesen Umständen das Uranpentachlorid, und man erhält das Tetrachlorid vollständig frei von höheren Chloriden. Bezüglich des Aufbewahrens gilt das für das Urantetrabromid Angegebene.

Eigenschaften: Grünes Kristallpulver oder dunkelgrüne Oktaeder, die an der Luft durch Bildung von Chlorwasserstoff Nebel entwickeln und zerfliessen. Leicht löslich in Wasser zu einer dunkelsmaragdgrünen Flüssigkeit.

Uranpentachlorid, UCl_5.

Man verfährt zur Darstellung nach Loebel[2]) folgendermassen: Als Ausgangsmaterial benützt man Urantrioxyd und mischt dasselbe mit vorher getrockneter Tierkohle im Ueberschuss. 40 g dieses Reaktionsgemisches bringt man (Fig. 92) in ein grosses ausgeglühtes Porzellanschiffchen und beschickt damit ein schwer schmelzbares Kaliglasrohr mit einem

[1]) Untersuchungen über das Uran (1882) S. 85.

[2]) Dissertation, Berlin 1907.

möglichst weiten Durchmesser. Das Rohr wird auf einen gewöhnlichen Verbrennungsofen gelegt und mittels eines U-Rohres, das mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist, und zweier Waschflaschen mit einer Chlorbombe verbunden. Eine der Waschflaschen enthält konzentrierte Schwefelsäure und dient zur Regulierung des Chlorstromes. Die zweite, welche mit der ersten umgekehrt verbunden ist, bleibt leer und dient nur zur Aufnahme der im Falle einer Verstopfung des Rohres zurücksteigenden Schwefelsäure. In das zweite Ende des Rohres wird ein etwas engeres, möglichst anschliessendes, ca. 50 cm langes Rohr aus gewöhnlichem Glase, ca. 5 cm lang eingeschoben. Die Verbindung zwischen beiden Röhren wird durch einen passenden übergeschobenen Kautschukschlauch hergestellt, der bei dieser Anordnung dem Chlor nicht ausgesetzt ist. Das zweite vorgeschaltete Rohr dient zur Aufnahme der leicht flüchtigen Sublimationsprodukte. Hinter dem Sublimierrohr ist ein Kalziumturm angebracht, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Das Schiffchen mit dem Reaktionsgemisch wird dann in den sorgfältig getrockneten Apparat eingeführt. Der Apparat wird dann, ohne zu erwärmen, bis zur Verdrängung von Luft mit Chlor gefüllt, darauf wird schwach erwärmt, und zwar an der Stelle, wo sich das Schiffchen befindet. Nach 1—2 Stunden wird die Temperatur bis zur schwachen Rotglut erhöht. Es entwickeln sich weisse Dämpfe von Oxychloriden, welche sich mit rotbraunen Pentachloriddämpfen vermischen, während sich im Schiffchen wunderschön glänzende, schwarze tesserale Oktaeder von Urantetrachlorid bilden. Ohne etwas am System weiter zu ändern, überlässt man den Apparat den ganzen Tag sich selbst. In diesem Zeitraum wird das gesamte Urantrioxyd in Chloride umgewandelt.

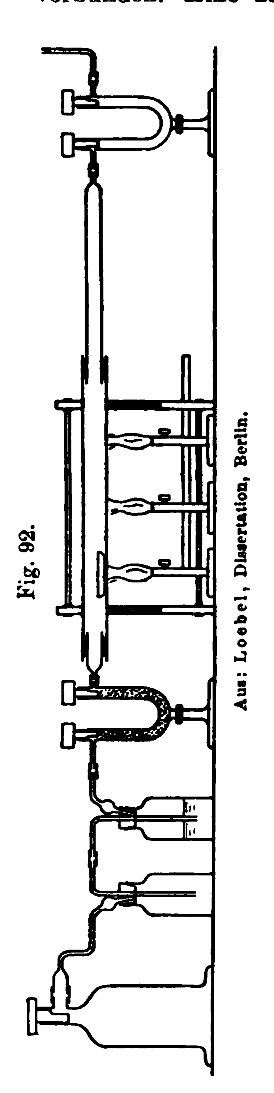


Fig. 92.

Aus: Loebel, Dissertation, Berlin.

Den darauffolgenden Tag wird der über Nacht unter Luftabschluss stehende Apparat wieder in Tätigkeit gesetzt, indem man das Kaliglasrohr im schwachen Chlorstrom erwärmt, und zwar an dem Teile, wo sich das Gemenge von Uranpentachlorid und Oxychlorid abgesetzt hat. Die Dämpfe können dabei bei erhöhter Temperatur leicht aus dem Verbrennungsrohr in das enge Rohr getrieben werden. Nachdem dies geschehen,

wird das enge Rohr durch ein anderes sorgfältig getrocknetes ersetzt. Das nicht homogene Sublimat aus dem entfernten Rohr kann nicht für die Analyse in Betracht kommen. Man lässt dann das Rohr erkalten, erwärmt nach einiger Zeit dasselbe von neuem, diesmal aber nur den Teil, wo sich das Schiffchen mit den schwer flüchtigen Chloriden befindet, und steigert die Temperatur allmählich bis zur hellen Rotglut. Das Urantetrachlorid sublimiert in dem benachbarten Teil des Rohres. Das Schiffchen mit der überschüssigen Kohle wird dann rasch aus dem Rohr entfernt und das Urantetrachlorid in ziemlich lebhaftem Chlorstrome erwärmt. Zuerst werden nur 1—2 Brenner angesteckt; dann wird langsam vorgeschritten, bis der ganze Ofen in schwacher Rotglut ist. Nach 4—6 Stunden ist die Chlorierung beendet, der Ofen wird abgedreht, nach dem Erkalten die Chlorbombe entfernt, trockenes Kohlendioxyd hindurchgeleitet, bis alles Chlor verjagt ist, das verjüngte Ende des Sublimierrohres luftdicht verschlossen und der Inhalt des Kalirohres durch Steigen und Abklopfen ins Sammelrohr gebracht. Dann wird der Kohlensäureapparat abgestellt, das Rohr mit dem Chlorid abgelöst und mit einem gut schliessenden Gummistopfen verschlossen. Präparate, welche nicht sofort weiter verarbeitet werden, müssen im Rohr eingeschmolzen werden.

Eigenschaften: Braune Nadeln, leicht flüchtig.

Uranylchlorid, UO_2Cl_2.

Man lässt nach Oechsner de Koninck[1]) zu einer konzentrierten Lösung von frisch bereitetem Uranylsulfat so lange Bariumchloridlösung zutropfen, bis die Schwefelsäure gerade vollständig gefällt ist. Dann filtriert man die Flüssigkeit und verdampft sie sehr langsam auf dem Wasserbade.

Eigenschaften: Gelbe Kristalle mit grünem Reflex. Leicht löslich in Wasser. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich bei langsamem Verdunsten im Exsikkator Kristalle von der Zusammensetzung $UO_2Cl_2 \cdot H_2O$ aus.

Urantribromid, UBr_3.

Urantribromid erhält man nach Albegoff[2]), wenn man über Uranobromid, welches in einer schwer schmelzbaren Röhre bis zur Schmelztemperatur erhitzt wird, einen reinen Strom von Wasserstoff leitet. Die Reduktion geht langsam vor sich.

Eigenschaften: Dunkelbraune, nadelförmige, sehr hygroskopische Kristalle, welche sich unter Wärmeentwicklung und Zischen mit purpurroter Farbe in Wasser lösen.

[1]) Compt. rend. **148** (1909) 1769.

[2]) Ann. **233** (1886) 117.

Urantetrabromid, UBr_4.

Uranbromür, Uranobromid.

Reines Uranoxyduloxyd wird nach Zimmermann[1]) mit Kohle innig gemengt und in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch gelindes Erwärmen vollständig getrocknet; um bei dem später notwendigen Ueberleiten von Gasen das Fortreissen von Substanzteilchen zu verhindern, bringt man vor das Gemisch, welches nur einen kleinen Teil der Röhre füllen soll, etwas Glaswolle; die Röhre selbst wird zweckmässig an beiden Enden und hinter dem Gemisch ausgezogen. Nachdem alle Feuchtigkeit entfernt ist, verdrängt man die Luft durch einen Strom von Kohlendioxyd, erhitzt die in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen liegende Röhre an der Stelle, wo sich das Gemisch befindet, bis zum heftigen Glühen, lässt hierauf das Kohlendioxyd durch ein mit Brom gefülltes Glas streichen und leitet es, mit Bromdämpfen beladen, über das Gemenge. Zwischen das Gefäss und die Röhre schaltet man mit Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd beschickte Trocknungsapparate ein; das zu verwendende Brom muss aufs sorgfältigste durch Destillation über Bromkalium, Mangandioxyd und Phosphorpentoxyd von einem etwaigen Gehalt an Chlor, Bromwasserstoff und Wasser befreit worden sein. Nach kurzer Zeit der Einwirkung des Bromdampfes auf das Urandioxyd setzt sich dicht hinter der erhitzten Stelle der Röhre ein in dünneren Schichten bräunlich, in dickeren dunkelbraun bis schwarz erscheinender Körper in Form von glänzenden Blättchen an, welche beim Erhitzen schmelzen, einen braunen Dampf bilden und sich rasch an dem nächstliegenden kälteren Teil der Röhre wieder unverändert verdichten. Sobald eine Neubildung von Sublimat nicht mehr beobachtet werden kann, schaltet man das Gefäss mit Brom aus und lässt die Röhre im Kohlendioxydstrom erkalten, wodurch zugleich das Brom vollständig verdrängt wird; schliesslich schmilzt man die Versuchsröhre wegen der grossen Hygroskopizität der gebildeten Verbindung an beiden Enden zu oder bewahrt sie dicht verschlossen auf.

Eigenschaften: Dunkelbraune bis schwarze Blättchen, welche sich sehr leicht unter Zischen mit grüner Farbe in Wasser lösen. Beim Erhitzen in einer indifferenten Atmosphäre schmilzt es und bildet einen braunen Dampf, der sich an den kälteren Röhrenteilen wieder verdichtet.

Uranylsulfid, UO_2S.

Nach Milbauer[2]) erhitzt man ein Gemisch von 12 Teilen zweimal aus 96proz. Alkohol umkristallisierten, im Vakuum getrockneten und umgeschmolzenen Rhodankalium, 3 Teilen durch Glühen von Uranyl-

[1]) Untersuchungen über das Uran (1882), S. 80.

[2]) Z. anorg. Chem. 42 (1904) 449.

azetat dargestellter Uranoxyde und 5 Teilen Schwefelblumen in einem Porzellantiegel eine halbe Stunde heftig im Rösslerofen und zieht die erhaltene Masse mit Wasser aus.

Eigenschaften: Nadelförmige, schöne, schwarz schillernde Kristalle.

Urandisulfid, US_2.

Man leitet nach Hermann[1]) über Urantetrachlorid, das in einer Röhre zur Rotglut erhitzt ist, Schwefelwasserstoffgas. Es tritt dann leicht und ohne Feuererscheinung Umsetzung und Entwicklung von Chlorwasserstoff ein.

Eigenschaften: Dunkelbleigraue, amorphe Masse, die sich an feuchter Luft sehr langsam unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff oxydiert.

Uranosulfat, $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Die Darstellung von Uranosulfat gestaltet sich nach Aloy und Auber[2]) folgendermassen: Man fügt zu einer 5—10proz. Lösung von Uranylsulfat, die keinen Ueberschuss an Säure enthält, in kleinen Portionen Natriumbisulfit als Pulver oder in konzentrierter Lösung. Jeder Zusatz ruft eine rötliche Färbung hervor; durch Reaktion wird die Flüssigkeit dann immer wieder grün. Man hört mit dem Zusetzen auf, sobald sich ein Niederschlag zu bilden beginnt und beseitigt letzteren durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure.

Die Flüssigkeit zeigt nun eine schön grüne, charakteristische Farbe. Man versetzt mit dem gleichen Volumen 90proz. Alkohol, wodurch ein reichlicher Niederschlag von fahlgrüner Farbe entsteht. Man wäscht ihn mehrmals mit alkoholhaltigem Wasser aus, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure und verdampft die Flüssigkeit bei mässiger Hitze. Es entsteht bei einer Ausbeute von mehr als 60% eine Kristallausscheidung von Uranosulfat.

Eigenschaften: Luftbeständige, tiefgrüne Kristalle; leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure.

Uranylsulfat, $UO_2(SO_4) \cdot 3H_2O$.

Zur Darstellung von Uranylsulfat dampft man nach Ebelmen[3]) eine wässerige Lösung von Uranylnitrat mit Schwefelsäure zur Trockene ab, verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen, löst den

[1]) Uranverbindungen, Göttingen 1861, S. 18.
[2]) Bull. Soc. Chim. [4] 1 (1907) 569.
[3]) J. prakt. Chem. 27 (1842) 385.

Rückstand in Wasser, dampft bis zur Sirupkonsistenz ab und lässt kristallisieren. Die Kristallisation geht langsam vor sich.

Eigenschaften: Grüne Kristalle; sehr leicht löslich in Wasser, löslich auch in Alkohol. An der Luft verwittern die Kristalle ein wenig.

Uranylazetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$.

Man erhitzt nach Wertheim[1]) Urannitrat bis zur beginnenden Entwicklung von Sauerstoff, löst die gelbrote Masse (die noch etwas Nitrat enthält) in warmer konzentrierter Essigsäure und verdampft die Lösung bis zur Kristallisation, wobei das wenige noch vorhandene Uranylnitrat in der Mutterlauge bleibt.

Eigenschaften: Gelbe, rhombische Prismen, die bei 275° wasserfrei und gelbrot werden. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung des Salzes wird im Lichte (besonders in einer sauerstoffreien Kohlensäureatmosphäre) reduziert unter Bildung eines violetten Niederschlages.

Bemerkung. Im Handel erhält man häufig als Uranylazetat reines Natriumuranylazetat oder ein Gemisch hievon mit Uranylazetat. Es ist die Natriumdoppelverbindung von dem einfachen Uransalz leicht zu unterscheiden, da sie charakteristische Tetraeder bildet, und beim Glühen nicht schwarzes Uranyloxyd (U_2O_5), sondern gelbes Natriumuranat hinterlässt.

Prüfung[2]).

Sulfid. Die Lösung von 1 g Uranylazetat in 20 ccm Wasser und 2—3 ccm verdünnter Essigsäure soll durch Bariumchloridlösung nicht verändert werden.

Natriumsalze. 5 g Uranylazetat werden unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Essigsäure in 200 ccm Wasser gelöst. Man versetzt die Lösung in der Siedehitze mit Ammoniaklösung im Ueberschuss, filtriert und dampft das Filtrat zur Trockene ein. Der Abdampfungsrückstand wird geglüht und der Glührückstand nach dem Lösen mit Wasser unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit Normalsalzsäure titriert. Bis zum Eintritt der Rotfärbung soll nicht mehr als 0,1 ccm Normalsalzsäure verbraucht werden.

Erdalkalien. Die Lösung von 1 g Uranylazetat in 20 ccm Wasser und 2—3 ccm verdünnter Essigsäure soll nach Zusatz von Ammoniaklösung und Ammoniumkarbonatlösung im Ueberschuss klar bleiben.

---

[1]) J. prakt. Chem. **29** (1843) 209.

[2]) E. Merck, Prüfung der chem. Reagentien, Darmstadt.

Uranoxydulsalz. Die Lösung von 1 g Uranylazetat in 20 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure soll auf Zusatz von 0.1 bis 0,2 ccm $^1/_{10}$n-Kaliumpermanganatlösung gerötet werden.

Fremde Metalle. a) Die zum Sieden erhitzte Lösung von 5 g Uranylazetat in 100 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (1,124) soll durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht verändert werden

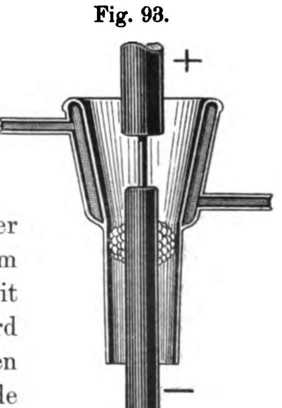
b) Die bei der Prüfung 3 erhaltene Flüssigkeit darf nach Zusatz von 2 oder 3 Tropfen Schwefelammoniumlösung weder eine dunkelbraune Farbe annehmen, noch einen Niederschlag abscheiden.

Zer, Ce.

I. Zermetall.

Nach Muthmann und seinen Mitarbeitern[1]) elektrolysiert man zur Darstellung von metallischem Zer ein geschmolzenes Gemenge von wasserfreiem Zerchlorid und Kaliumnatriumchlorid.

Fig. 93.



Aus: Ann. 320 (1902).

Als Schmelzgefäss dient ein zylindrischer Rohrstutzen aus 1 mm starkem Kupferblech von etwa 2,5 cm lichter Weite, der sich oben konisch auf etwa 8 cm erweitert und ebenda mit einem Kühlmantel umgeben ist; das von unten nach oben zirkulierende Kühlwasser bedingt auf der inneren Wandung die Bildung einer dünnen Schicht erstarrter Schmelze, die genügt, um die unmittelbare Berührung des flüssigen Inhalts mit dem Tiegelmaterial zu verhindern. Als Kathode wird ein 9 mm dicker, 16 cm langer Kohlenstab von unten eingeführt, der etwa 1 $^1/_2$ cm unter dem oberen Rande des zylindrischen Teiles mit Asbestschnur und Asbestpapier umwickelt wird und so mit dem darüber befindlichen, noch nicht geschmolzenen Teil der Chloridmischung das Schmelzgefäss nach unten abdichtet. Von oben wird ein etwas dickerer Kohlenstab als Anode eingeführt, dessen Stellung durch eine seitlich angebrachte Reguliervorrichtung bequem verändert werden kann.

Bei Versuchen in kleinerem Maßstabe wird zwischen die beiden Elektroden ein dünnes Kohlestäbchen von etwa 3 mm Durchmesser und 20 mm Länge eingeklemmt, der Tiegel mit 200 g wasserfreiem Zerochlorid und 15—20 g verknistertem Kaliumnatriumchlorid gefüllt und der Inhalt mit einem Strom von 30—40 Ampère bei 12—15 Volt Spannung

---

[1]) Ann. **320** (1901) 242; vgl. auch J. Ind. Eng. Chem. **3** (1911) 880.

möglichst rasch eingeschmolzen. Sobald derselbe dünnflüssig geworden ist, wird die Anode etwas gehoben, das dünne Kohlestäbchen herausgenommen und die Schmelze nur mehr durch den Elektrolysierstrom bei einer über dem Schmelzpunkt des Zers liegenden Temperatur einige Stunden in Fluss erhalten. Nach dem Erstarren der Schmelze kann das zu einem Regulus vereinigte Metall durch einige Hammerschläge aus dem Tiegel entfernt und unter Kaliumnatriumchlorid eingeschmolzen werden.

Eigenschaften: Das elektrolytisch erhaltene Zermetall mit etwa 98% Zer ist eisengrau, politurfähig, zeigt poliert lebhaften Metallglanz, lässt sich mit dem Messer schneiden, ist etwas härter als Blei, duktil, schmiedbar, lässt sich walzen und besitzt ziemlich grosse Wärmeleitfähigkeit. Es schmilzt bei 635° und hat bei 25° ein spez. Gew. von 6,92. Es läuft an feuchter Luft rasch an und entzündet sich im Sauerstoff zwischen 160 und 180°. Von kaltem Wasser wird es langsam, von heissem rascher unter Wasserstoffentwicklung angegriffen und deshalb am besten unter trockenem Benzol aufbewahrt.

Verdünnte Mineralsäuren, auch konzentrierte Salzsäure, lösen unter stürmischer Gasentwicklung, konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln das Metall in einen braunen Körper.

II. Allgemeines.

Herstellung reiner Zerpräparate.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Zerpräparaten werden in den meisten Fällen technische Zerprodukte, bzw. Rückstände von der Aufarbeitung des Monazitsandes in den Thoriumfabriken benutzt, die bei wechselnder Zusammensetzung ein Gemenge von sämtlichen Erdoxyden enthalten. Um daraus reine Zersalze zu gewinnen, ist es notwendig, wenigstens zwei der im folgenden beschriebenen Fraktionierungsverfahren in Kombination miteinander zu verwenden.

Aufschliessen von Monazitsand.

Das fein gepulverte Mineral wird[1]) in gusseisernen Schalen mit etwa der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure gemengt und über freier Flamme erhitzt; wenn sich das Gemisch nach mehrstündigem Erhitzen in einen stark rauchenden dicken Brei verwandelt hat, lässt man abkühlen, rührt den Brei in kaltes Wasser ein, lässt absetzen und hebt die klare Lösung von dem aus Eisenoxyd, Silikaten, Titansäure usw. bestehenden Rückstand ab. Durch Zusatz von überschüssigem Magnesiumoxyd oder Ammoniak oder ausgekochter Natronlauge fällt man die gesamten Erden als Hydroxyle aus, lässt absetzen, wäscht die Schwefelsäure

[1]) Vgl. H. Kellermann, Die Zeritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen. Halle a. S. 1912.

durch Dekantation möglichst aus, löst den noch phosphorsäurehaltigen Niederschlag in Salzsäure, leitet zur Abscheidung von Schwermetallen (wie Blei, Kupfer) in die salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff ein und filtriert. Die durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreite Lösung wird nun durch Zusatz von Oxalsäure zunächst in kleinen Anteilen gefällt, wobei man mit dem weiteren Zusatz immer solange wartet, bis der zuerst plastisch ausgefallene Niederschlag kristallinisch geworden ist; später kann man den Rest der Lösung auf einmal unter Umrühren hinzugeben. Man lässt die Oxalate absetzen, wäscht sie solange mit kaltem Wasser durch Dekantation aus, bis die obenstehende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigt, saugt ab, trocknet und führt durch Glühen in die Oxyde über.

Grössere Mengen von Oxalaten können, ohne nennenswert verunreinigt zu werden, in Eisenschalen mit flachem Boden verglüht werden, die mit Seesand abgerieben, getrocknet, mit Olivenöl eingerieben und dann bis zum beginnenden Glühen erhitzt worden sind. Beim Verglühen der Oxalate schaufelt man mit einem sauberen Eisenstab häufig um, so dass möglichst alle Partikel mit dem rotglühenden Boden der Schale in Berührung kommen. Das Oxyd soll ein vollkommen gleichmässig dunkelschokoladebraunes Pulver darstellen; falls es hellgebliebene Partikel oder grössere Klumpen enthält, muss es im Mörser verrieben und abermals geglüht werden.

Das auf dem vorstehend beschriebenen Wege direkt aus Monazit abgeschiedene oder aus technischen Zerprodukten erhaltene Oxydgemisch enthält meist noch beträchtliche Mengen Phosphorsäure und wird deshalb einer nochmaligen Fällung als Oxalat unterworfen, womit man zweckmässig auch die Entfernung der Hauptmenge des etwa vorhandenen Thoriums verbindet. Die geglühten Oxyde können, wenn sie weniger wie 50% Zeroxyd enthalten, durch Uebergiessen mit der vierfachen Menge 50proz. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht werden; waltet aber das Zeroxyd vor, so müssen sie nochmals durch Schwefelsäure aufgeschlossen werden. Zu diesem Zweck verreibt man das Oxyd in einer Reibschale mit dem $1^1/_2$fachen Gewichte konzentrierter Schwefelsäure, bringt die Mischung in eine Platinschale und erhitzt gelinde unter Umrühren, bis die Masse rein gelb geworden ist. Nach dem Erkalten löst man ohne zu erwärmen in möglichst wenig Wasser, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Rückstand ab, verdünnt mit Wasser soweit, dass die Azidität der Lösung nicht stärker wie 5 n ist, und fällt mit Oxalsäure. Die gut ausgewaschenen Oxalate werden nun in der Wärme mit konzentrierter Sodalösung einige Zeit digeriert; die warme Lösung, welche Thoriumnatriumkarbonate und entsprechende Salze der Yttererden

enthält, wird von der ungelöst bleibenden Hauptmenge der Zeriterden abgesaugt, und letztere mit Wasser etwas ausgewaschen.

Das unreine Zerkarbonat — auch Oxalate können so in Lösung gebracht werden — trägt man nun in kleinen Anteilen in die doppelte Gewichtsmenge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 ein und erhitzt einige Zeit über freier Flamme — unter zeitweiligem Zusatz kleiner Mengen rauchender Salpetersäure — zum Sieden. Nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, setzt man eine konzentrierte Lösung von Ammonnitrat (auf 100 g Oxyde 100 g Ammonnitrat, auf 100 g Hydroxyde 75 g Ammonnitrat, auf 100 g Oxalate 80 g Ammonnitrat) zu, dampft zur Trockene ein, nimmt mit verdünnter Salpetersäure auf, engt auf dem Wasserbade ein, bis sich auf der Oberfläche Kristalle zu bilden beginnen, lässt langsam erkalten und etwa 12 Stunden stehen. Der grösste Teil des Zers hat sich dann als Ammoniumzerinitrat in rotgelben Kristallen von der Farbe des Kaliumbichromats abgeschieden. Aus der Mutterlauge lässt sich noch eine geringe Ausbeute desselben Salzes gewinnen; bei weiterem Einengen kristallisieren in isomorpher Mischung Ammoniumdoppelnitrate der anderen Erden aus.

Das rohe Zeriammoniumnitrat wird nach Schottländer[1]) auf einem Platinkonus abgesaugt, auf unglasiertem Ton über Kalk und Aetzkali getrocknet und zur Reinigung aus chlorfreier Salpetersäure 3 bis 4mal umkristallisiert. Es werden dazu 100 Teile der trockenen Kristalle in einem Kolben auf dem Wasserbade in 165 Teilen einer Mischung von 99 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 66 Teilen Wasser gelöst, die Lösung in eine Schale gebracht und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt.

Das auf diese beschriebene Weise gewonnene Zersalz kann durch weitere Wiederholung der Kristallisation nicht weiter gereinigt werden; zur Abtrennung der noch anhaftenden geringen Mengen anderer Zeriterden muss noch eine der folgenden Methoden wiederholt in Anwendung gebracht werden.

1. Hydrolyse des Zerinitrates (nach Brauner)[2]).

Das Zeriammoniumnitrat wird in Wasser gelöst; durch Ammoniak und schwaches Erwärmen wird Zerihydroxyd ausgefällt. Dasselbe wird ausgewaschen, in konzentrierter Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen auf dem Wasserbade zur Trockene und Wiederaufnehmen mit Wasser in eine neutrale, konzentrierte Lösung von Zerinitrat verwandelt. Dieselbe wird in kleinen Anteilen in siedendes Wasser, welches 0,1% freie Salpetersäure enthält, eingegossen, das Ganze einige Zeit im Sieden er-

[1]) Ber. 25 (1892) 378.

[2]) Z. anorg. Chem. 34 (1903) 112.

halten, absetzen lassen, die Lösung, welche die übrigen Erden und einen Teil des Zers enthält, abgegossen, der Rückstand von basischem Zerinitrat in konzentrierter Salpetersäure gelöst und 5—6mal der gleichen Behandlung unterworfen. Auf diese Weise lassen sich etwa 80% des vorhandenen Zers in reinem Zustande gewinnen.

2. Abscheidung des Zers mit Kaliumpermanganat (nach Muthmann und Rölig)[1]).

Die Lösung der Nitrate — Zerinitrat muss zuerst durch Kochen mit Alkohol reduziert werden — wird fast neutralisiert, unter Umrühren genügend Zinkoxyd eingetragen und dann eine konzentrierte Lösung von Natriumpermanganat hinzugefügt, bis auch nach einigem minutenlangen Kochen die violette Farbe bestehen bleibt. Der aus Zerihydroxyd und Mangansuperoxydhydrat bestehende Niederschlag lässt sich gut filtrieren und auswaschen; er wird in Salzsäure unter Zusatz von schwefliger Säure gelöst. Aus der erhaltenen Lösung wird durch Oxalsäure Zeroxalat gefällt, das durch wiederholte Behandlung mit schwefliger Säure manganfrei erhalten wird. Die Abscheidung des Zers mit Kaliumpermanganat bietet besondere Vorteile, wenn es sich darum handelt, die Reste des Zers aus den Mutterlaugen abzuscheiden und man zerfreie Lanthan- und Didymsalze gewinnen will.

3. Abscheidung des Zers mit Ammoniumpersulfat (nach Witt und Theel)[2]).

112 g der Ammoniumdoppelnitrate mit unbekanntem Zergehalt werden in 1 Liter heissem Wasser unter Zusatz von 23 g Ammoniumpersulfat gelöst und zum Sieden erhitzt; sobald eine starke Trübung eingetreten ist, setzt man feingepulvertes Kalziumkarbonat, später nur mehr in ganz kleinen Anteilen, so zu, dass beim Tüpfeln auf Lackmus- und Kongopapier Lackmus eben noch gerötet, Kongopapier eben nicht mehr gebläut wird. Tritt die Blaufärbung von Kongopapier auch nach minutenlangem Kochen nicht wieder ein, so entfernt man die Flamme, lässt den Zerniederschlag sich absetzen, dekantiert ihn einigemal und wäscht ihn endlich auf dem Filter so lange aus, als das Filtrat mit Ammoniak noch eine Reaktion ergibt. Der bei 120° getrocknete, aus basischem Zerisulfat und Kalziumsulfat bestehende Niederschlag wird in der zehnfachen Menge konzentrierter, ausgekochter Salpetersäure gelöst; man setzt die $1^1/_2$fache Menge Ammoniumnitrat in wenig Wasser gelöst zu und dampft auf dem Wasserbade ein, bis die Kristallisation ziemlich vorgeschritten ist. Die erste Kristallfraktion wird aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 umkristallisiert.

[1]) Ber. 31 (1898) 1718.

[2]) Ber. 33 (1900) 1315; 3003.

Zerhydrid, (CeH_3?).

Zerwasserstoff.

Metallisches Zer nimmt in der Hitze lebhaft Wasserstoff auf. Die Grösse des Wasserstoffgehaltes des entstehenden Hydrides schwankt aber bei den einzelnen Versuchen.

Nach Muthmann und Kraft[1]) verfährt man zur Darstellung von Zerwasserstoff so, dass man reinen Wasserstoff über erhitztes Zer leitet. Der verwendete Wasserstoff wird aus reinstem Zink und Schwefelsäure entwickelt und in der Weise gereinigt, dass man den Gasstrom nacheinander ammoniakalische Silbernitratlösung, alkalische und saure Permanganatlösung, alkalische Pyrogallollösung und mehrere Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure passieren lässt. Das Metall befindet sich in Form feiner Drehspäne in einem Kupferschiffchen. Das Kupferschiffchen wird in ein Glasrohr eingeschoben, welches an seinem hinteren Ende mit drei verkehrt aufgehängten Literkolben, die als Gasreservoir dienen, in Verbindung steht.

Beim Erhitzen des Rohres tritt die Reaktion sehr bald ein (zwischen 250 und 270°). Sie erfolgt unter lebhaftem Erglühen des Metalles. Nach ihrer Beendigung lässt man im Wasserstoffstrom erkalten. Die Aufbewahrung des Präparates muss unter sorgfältigem Ausschluss der Luftfeuchtigkeit geschehen.

Eigenschaften: Spröde, leichtzerreibliche Stücke, die im allgemeinen die Form der zur Darstellung dienenden Späne besitzen. Die Farbe ist bei den während der Herstellung oben liegenden Stücken schwarz, bei den unten liegenden meistens rotbraun. An trockener Luft ist der Körper beständig, an feuchter Luft zersetzt er sich sehr schnell, wobei meistens Selbstentzündung eintritt.

Zerihydroxyd, $2CeO_2 \cdot 3H_2O$.

I. Gewöhnliches.

Eine wässerige Zerosalzlösung wird nach Mengel[2]) bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser langsam und unter stetem Umrühren versetzt. Der rotbraune Niederschlag wird durch Dekantation mit heissem Wasser gewaschen, abgesaugt und bei 120—130° getrocknet, wobei die Substanz gelb wird.

Eigenschaften: Hellgelbes Pulver, das bei 170° sein Hydratwasser verliert und in verdünnten Säuren unlöslich wird.

---

1) Ann. **325** (1902) 263.

2) Z. anorg. Chem. **19** (1899) 71.

II. Kolloides.

Man dialysiert nach W. Biltz[1]) eine Lösung von 5,5 g Zeriammoniumnitrat in 50 ccm Wasser in Pergamentschläuchen 4—5 Tage lang unter dreimal täglichem Wechsel des Aussenwassers.

Eigenschaften: Neutrale, klare, hellgelbe Flüssigkeit, die auf Zusatz einiger Tropfen einer Elektrolytlösung zu einer Gallerte erstarrt.

Zerdioxyd, CeO_2.

Zerioxyd.

I. Amorph.

Man glüht Zeroxalat, Zernitrat, Zersulfat usw. in Porzellangefässen.

Eigenschaften: Reines Zerdioxyd ist ein fast weisses, schwach gelblich getöntes Pulver, das in der Hitze gelb gefärbt ist. Die geringsten Mengen von Praseodymoxyd färben rötlich. Das aus Zerisulfat durch andauerndes Glühen bei Weissglut gewonnene Zerdioxyd ist fast reinweiss, das aus Oxalat erhaltene stets intensiver gefärbt. In Platingefässen geglühtes Zerdioxyd färbt sich schwach rötlich.

Reines geglühtes Zeroxyd ist in Salz- und Salpetersäure völlig unlöslich; es wird angegriffen bei Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Jodwasserstoff, durch Kochen mit Salzsäure und Ammoniumjodid, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd, Salzsäure und Zinnchlorür. Konzentrierte Schwefelsäure führt in wasserfreies Zerisulfat über, mässig verdünnte Schwefelsäure ergibt eine Lösung von Zero- und Zerisulfat.

Prüfung.

Die Reinheit des Oxydes ist am genauesten auf spektroskopischem Wege zu erweisen; die Gegenwart geringer Mengen Thorium verrät sich durch die Eigenschaft des Oxydes, beim Glühen zu leuchten; Praseodym bedingt eine rötliche Färbung.

II. Kristallisiert.

Man erhitzt nach Sterba[2]) ein Gemenge von 14 Teilen amorphen Zerdioxydes und 20 Teilen Kaliumbisulfat ca. 24 Stunden lang bis zur völligen Austreibung der Schwefelsäure, wäscht zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Kalilauge, dann wieder mit Salzsäure und trocknet.

Eigenschaften: Kleine durchscheinende Würfel. D. 7,995.

---

[1]) Ber. **35** (1902) 4435.

[2]) C.-B. **1901**, II, 618.

Zernitrid, CeN.

Man leitet nach Muthmann und Kraft[1]) über metallisches Zer oder frisch hergestelltes Zerhydrid in einem Kupferschiffchen im Verbrennungsofen bei 800—900° reinen, durch Leiten über glühenden Kupfer- und Eisendraht völlig von Stickstoffoxyden befreiten Stickstoff. Die Aufnahme des Stickstoffs beginnt erst bei Rotglut und geht erst ziemlich langsam vor sich. Bei der höchsten Temperatur, welche man bei Anwendung schwer schmelzbarer Glasröhren in einem Verbrennungsofen erzielen kann, erfolgt die Bildung des Nitrides plötzlich unter starker Wärmeentwicklung.

Eigenschaften: Spröde, bronzefarbene, in feiner Verteilung fast schwarze Masse, die sich an feuchter Luft allmählich zersetzt.

Zerochlorid, $CeCl_3$.

Zerchlorür.

1. Man führt nach Muthmann[2]) wasserfreies Zerosulfat durch Erhitzen im trockenen Schwefelwasserstoffstrome in Zerosulfid über, verdrängt nach dem Abkühlen den Schwefelwasserstoff zuerst durch trockene Kohlensäure, dann durch reinen, gasförmigen, trockenen Chlorwasserstoff und erhitzt allmählich wieder auf beginnende Rotglut, wobei man den Zutritt feuchter Aussenluft durch ein am Ende des Rohres angebrachtes Chlorkalziumrohr verhindert. Beigemengter Schwefel wird durch gelindes Erhitzen im trockenen Kohlensäurestrom absublimiert.

2. Man leitet nach Robinson[3]) über lufttrockenes Zerooxalat, das in einem Verbrennungsofen auf etwa 120° erhitzt wird, so lange trockenen Chlorwasserstoff, bis die Hauptmenge des Wassers und der Oxalsäure verjagt ist, erhitzt dann allmählich stärker, leitet, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, trockene Kohlensäure durch, um die geringen Mengen des durch Zersetzung der Oxalsäure gebildeten Kohlenstoffes zu entfernen, verdrängt die Kohlensäure dann wieder durch den Chlorwasserstoff, erhitzt eine Stunde auf volle Rotglut und lässt unter Luftabschluss erkalten.

3. Unreineres Zerochlorid, wie es für die Schmelzelektrolyse noch brauchbar ist, kann man nach Muthmann[4]) auf folgendem Wege erhalten: eine salzsaure Lösung von Zerchlorid wird nach Zusatz der $1^1/_2$—2fachen Menge Salmiak, berechnet auf gelöstes Zerchlorid, ein-

---

[1]) Ann. **325** (1902) 261.
[2]) Ber. **32** (1899) 3413.
[3]) Chem. News **50** (1884) 251.
[4]) Ann. **320** (1901) 242.

gedampft, der Rückstand unter Umrühren getrocknet, das Gemenge in kleineren Portionen in Platinschalen unter fortwährendem Umrühren über freier Flamme bis zur völligen Entfernung des Salmiaks erhitzt und noch heiss in einen mit Phosphorpentoxyd gefüllten Exsikkator gebracht.

Eigenschaften: Farblose, kristallinische, äusserst hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Schmp. 848°. Spez. Gew. 3,9.

Zeriammoniumnitrat, $Ce(NH_4)_2 \cdot (NO_3)_6$.

Man dampft nach Barbieri[1]) eine Lösung von 20 g Zeronitrat und 20 g Ammoniumnitrat in konzentrierter Salpetersäure in einer Porzellanschale nach jeweiligem Zusatz von konzentrierter Salpetersäure wiederholt ein, bis sich beim Abkühlen rote Kristalle ausscheiden.

Eigenschaften: Rote, in Wasser sehr leicht, in Salpetersäure ziemlich schwer lösliche, monokline Kristalle; kann aus Wasser unzersetzt umkristallisiert werden; in Alkohol mit tiefroter Farbe löslich.

Zerosulfid, Ce_2S_3.

Zersesquisulfid.

Man leitet über wasserfreies Zerosulfat[2]), Zerokarbonat[3]) oder ein Gemenge von wasserfreiem Zerchlorid und Chlornatrium[4]) bei lebhafter Rotglut (mindestens 750°) trockenen Schwefelwasserstoff und lässt darin erkalten.

Eigenschaften: Spröde, unschmelzbare, undeutlich kristallinische Masse von wechselnder Farbe, mennige- bis zinnoberrot, aber auch schwarz. Spez. Gew. ca. 5,1. Gegen Luft und Wasser ziemlich beständig.

Zerosulfat, $Ce_2(SO_4)_3$.

I. Wasserfrei.

Man mengt nach Koppel[5]) Zerdioxyd oder ein Zersalz einer flüchtigen Säure mit konzentrierter Schwefelsäure und dampft die überschüssige Säure bei 400—500° ab.

Eigenschaften: Weisses hygroskopisches, in Eiswasser langsam, aber in bedeutenden Mengen lösliches Pulver.

100 Teile Wasser lösen bei 16° 10,74 Teile Zerosulfat,
100 „ „ „ „ 33° 6,95 „ „ [6])

[1]) C.-B. 1907, I, 1529.
[2]) Ber. 32 (1899) 3413; Ber. 41 (1908) 3341.
[3]) C.-B. 1904, II, 84.
[4]) Compt. rend. 100 (1885) 1461.
[5]) Z. anorg. Chem. 41 (1904) 382.
[6]) C.-B. 1911, I, 737.

II. Hydratisch.

1. Oktohydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$.

Man erhält das Zerosulfatoktohydrat nach Koppel[1]) leicht, wenn man eine möglichst konzentrierte Lösung des anhydrischen Salzes in Eiswasser auf 45—50° erwärmt. Es ist nicht günstig, die Flüssigkeit verdunsten zu lassen, weil sich sonst am Rande Zerosulfatenneahydrat ($Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$) abscheidet.

2. Dodekahydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 12\,H_2O$.

Das Dodekahydrat wird nach Koppel[2]) am sichersten erhalten, wenn man eine möglichst konzentrierte klare Lösung von Zerosulfat herstellt und diese im Eisschrank über Schwefelsäure verdunsten lässt.

Eigenschaften: Das Oktohydrat bildet rhombische Pyramiden; das Dodekahydrat kristallisiert in ausserordentlich feinen, verfilzten Nadeln. Beim Erhitzen gehen beide Salze in das anhydrische Salz über.

Zerisulfat, $Ce(SO_4)_2$.

I. Wasserfrei.

Reines geglühtes Zerdioxyd wird nach Meyer und Aufrecht[3]) in einem Kölbchen (nicht in Platingefässen) mit viel überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure übergossen und einige Zeit erhitzt; dann lässt man abkühlen, giesst die Säure möglichst vollständig ab, dekantiert einigemal mit Eisessig, saugt auf einem gehärteten Filter mit Platinkonus ab, wäscht mit Eisessig bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion aus und trocknet im Vakuumexsikkator über Natronkalk und festem Aetzkali.

Eigenschaften: Tiefgelbes, kristallinisches, in der Wärme rotbraun gefärbtes Pulver, das mit kaltem Wasser langsam in Lösung geht; aus der neutralen Lösung scheiden sich beim Eindampfen basische Salze ab. Geht bei schwachem Glühen in Zerosulfat über.

II. Tetrahydrat, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$.

1. Man löst nach Muthmann und Stützel[4]) reines Zeriammoniumnitrat in wenig Wasser, fällt mit Ammoniak, wäscht das ausgefallene Zerihydroxyd mit Wasser vollständig aus, löst in konzentrierter Schwefelsäure, engt die Lösung ein und kristallisiert den Rückstand aus

[1]) Z. anorg. Chem. **41** (1904) 385.
[2]) Z. anorg. Chem. **41** (1904) 382.
[3]) Ber. **37** (1904) 140.
[4]) Ber. **33** (1900) 1763.

Wasser um. Die dabei zuerst zur Abscheidung kommenden reingelben Kristalle sind reines Zerisulfat. Die später anschiessenden grossen rotbraunen Kristalle sind Zeri-Zerosulfat.

2. Man löst nach Meyer und Aufrecht[1]) wasserfreies Zerisulfat in möglichst wenig kaltem Wasser, setzt Schwefelsäure zu und lässt verdunsten.

Eigenschaften: Gelbe, in Wasser mit rein gelber Farbe lösliche Kristalle.

Zerooxalat, $(C_2O_4)_3Ce_2 \cdot 10H_2O$.

Man fällt eine schwachsaure Zerosalzlösung mit überschüssiger Oxalsäure. Dabei verfährt man so, dass man zunächst eine kleine Menge des Fällungsmittels zusetzt, wartet, bis der ausgefallene Niederschlag kristallinisch geworden ist und dann unter Umrühren den Rest zugibt.

Eigenschaften: Farblose, rhombische Kristalle. 100 ccm Schwefelsäure lösen bei 20° 0,164 g Zerooxalat.

Thorium, Th.

Zur Darstellung von metallischem Thorium kann man nach der Methode von Bolton[2]) Thoriumchlorid mit metallischem Natrium reduzieren.

Man schichtet in einem eisernen Tiegel reines Thoriumchlorid abwechselnd mit Natriumscheiben und bedeckt schliesslich das Ganze mit Chlorkalium. Der Tiegel wird nun erhitzt, wobei unter Erglühen das Thoriumchlorid zu Metall reduziert wird. Nach dem Erkalten wird das Produkt vom überschüssigen Natrium durch Alkohol befreit, dann mit Wasser kalt, darauf kochend behandelt, schliesslich mit verdünnter Salpetersäure gekocht, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Thoriummetall ist nahezu quantitativ.

Eigenschaften: Das nach obiger Methode dargestellte Thorium besteht meist aus kleinen Kristallen, die zu grösseren Klumpen verfilzt sind. Es ist duktil und lässt sich zu zusammenhängenden Bändern walzen. Spez. Gew. des Pulvers 11,32, des gewalzten und geglühten Bandes 12,16. Das Metall schmilzt bei etwa 1450°. An der Luft verbrennt das Thoriumpulver unter glänzendem Funkensprühen zu Oxyd. Kalilauge und Salpetersäure greifen das Metall auch beim Kochen nicht merklich an, Schwefelsäure verwandelt es allmählich in das Sulfat, während Salzsäure heftig einwirkt.

---

[1]) Ber. **37** (1904) 140.

[2]) Z. Elektrochem. **14** (1908) 768.

Thoriumhydrid, ThH_4.

Thoriumhydrid erhält man, wenn man nach Matignon und Delépine[1]) pulverförmiges Thorium in einem Schiffchen, das sich in einer schwer schmelzbaren Glasröhre befindet, in einem reinen und trockenen Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt. Die Vereinigung findet unter Erglühen statt. Man lässt im Wasserstoffstrom vollkommen erkalten, bevor man das Präparat aus der Röhre nimmt.

Eigenschaften: Thoriumhydrid unterscheidet sich äusserlich kaum von metallischem Thor; doch ist es etwas matter und dunkler. Beim Erhitzen im Vakuum gibt die Verbindung ihren Wasserstoff ab. Beim Erhitzen in einer kleinen Röhre in Gegenwart von Luft tritt Explosion ein. Von Wasser wird der Körper nicht zersetzt, wohl aber von heisser Salzsäure.

Thoriumdioxyd, ThO_2.

Thoriumoxyd Thorerde.

I. Amorph.

1. Aus Monazitsand.

a) Zur Gewinnung von Thorerde aus Monazitsand wird derselbe nach M. Fronstein und J. Mai[2]) (D. R. P. 93 940) mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen, die Masse in viel Wasser gegossen, aus dem Filtrate werden die seltenen Erden als Oxalate gefällt. Diese werden alsdann in eisernen Tiegeln zur dunklen Rotglut erhitzt. Das so erhaltene dunkelbraune Produkt wird mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen und zur Trockene eingedampft; der Rückstand wird so lange vorsichtig erhitzt, bis die Masse ein weisses Aussehen erhält und ein Geruch nach Salzsäure kaum wahrzunehmen ist. Wird nun mit kaltem Wasser aufgenommen, so geht der weitaus grösste Teil der Zererden sehr leicht in Lösung, während der die Thorerde enthaltende Teil ungelöst zurückbleibt. Es wird nun abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis im Filtrat mit oxalsaurem Ammonium keine Trübung mehr entsteht. Der auf dem Filter befindliche Rückstand, der gegen 50% Thorerde enthält, wird mit konzentrierter Salzsäure erhitzt und mit Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung fällt man alsdann durch Zusatz von Oxalsäure Thoriumoxalat, noch verunreinigt durch Oxalate anderer Erden (die allerdings in Salzsäure viel löslicher sind). Zur Reinigung wird das Oxalat abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und dann mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumoxalat digeriert. Das Thoroxalat ist in dieser Salzlösung viel

[1]) Compt. rend. **132** (1901) 36.

[2]) Z. angew. Chem. **1897**, 642.

leichter löslich als die übrigen Erdoxalate und kann nach dem Filtrieren mittels Salzsäure wieder abgeschieden werden. Durch starkes Glühen des so erhaltenen reinen Oxalates stellt man schliesslich Thordioxyd dar.

b) Nach der Methode von Wyrouboff und Verneuil[1]) wird der Monazit mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die Lösung verdünnt und 12—18 Stunden stehen gelassen. Das Ungelöste wird durch Filtration entfernt. Man setzt dann etwa die Hälfte der zur Fällung der Gesamterden notwendigen Oxalsäuremenge zu, filtriert die gefällten Oxalate, die etwas phosphathaltig sind, ab und wäscht sie bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaktion aus; sodann behandelt man sie in der Hitze mit einer 10proz. Natriumkarbonatlösung, wodurch sie gänzlich in Karbonate verwandelt werden. Zu der Flüssigkeit wird etwas Natronlauge zugesetzt, um alle Thorerde auszufällen. Die Karbonate werden oxalsäurefrei gewaschen, in Salzsäure (ohne Ueberschuss) gelöst, und in diese fast neutrale Lösung wird Bariumsuperoxyd in kleinen Portionen eingetragen, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Hiebei wird eine rötlich gefärbte Fällung erzeugt, in der sich das gesamte Thorium befindet; ausserdem sind noch 20—30% der anderen seltenen Erden darin enthalten. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag in der Kälte in konzentrierter Salzsäure gelöst; hierauf entfernt man den Baryt mittels Schwefelsäure und verdünnt die abfiltrierte Lösung, so dass man etwa eine 15proz. Säurelösung erhält, aus der mit Oxalsäure die Erden ausgefällt werden. Man filtriert sie ab und wäscht das darin enthaltene Eisen nach Möglichkeit aus. Sodann behandelt man sie mit einer möglichst konzentrierten, mit Ammoniak versetzten Ammoniumkarbonatlösung. Bei systematischem Arbeiten erhält man das gesamte Thorium, mit etwa 7% der anderen Erden verunreinigt, in Lösung. Zu dieser Flüssigkeit wird Natronlauge zugesetzt, und der entstehende Niederschlag wird oxalsäurefrei gewaschen. Man löst ihn in der eben hinreichenden Menge Salpetersäure, verdünnt, bis man eine etwa 2proz. Thoriumlösung hat, und fällt dann mit Wasserstoffsuperoxyd. Für 1 kg Thorium sind etwa 7—8 Liter 10proz. Wasserstoffsuperoxydlösung notwendig. Nach dem Abfiltrieren des voluminösen Niederschlages wäscht man so lange aus, bis das Filtrat durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird. (Das noch etwas thorhaltige Filtrat kann man mit Ammoniak fällen und den Niederschlag weiter verwenden.) In der auf diese Weise erhaltenen Thoriumverbindung ist noch ca. 1% Zer enthalten. Zur Entfernung desselben löst man den Niederschlag nochmals in Salpetersäure und behandelt die Lösung abermals mit Wasserstoffsuperoxyd. Der entstehende Niederschlag ist dann frei von Zer, enthält aber Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kalk. Man löst ihn in Salzsäure, fällt mit Oxalsäure und zersetzt

[1]) Compt. rend. **127** (1898) 412 und 863.

das Oxalat mit möglichst reiner Natronlauge; sodann löst man das stark alkalihaltige Hydroxyd in Salzsäure und zersetzt die Lösung mit Ammoniak, worauf man dann entweder direkt oder über das Nitrat das reine Dioxyd gewinnt.

2. Aus Thoriumsalzen.

Zur Darstellung von Thoriumdioxyd glüht man Thornitrat oder -sulfat oder das Thoriumsalz einer organischen Säure bis zur Gewichtskonstanz.

II. Kristallisiert.

Kristallisiertes Thoriumoxyd erhält man nach Nordenskjöld und Chydenius[1]), wenn man geglühte amorphe Thorerde mit dem vierfachen Gewichte verglasten Borax' in einer Platinschale im Porzellanofen glüht und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auszieht.

Eigenschaften: Amorphe geglühte Thorerde ist weiss; die nach obiger Methode erhaltene kristallisierte Thorerde bildet bräunliche Kristalle. Geglühte und kristallisierte Thorerde ist nur in konzentrierter Schwefelsäure löslich. Beim Glühen schmilzt die Thorerde nicht, auch nicht unter Anwendung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien als Flussmittel. Von Kohle oder Kalium wird sie nicht zu Metall reduziert.

Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4$.

I. Gewöhnliches.

Versetzt man die wässerige Lösung eines Thorsalzes mit Ammoniak oder Alkalihydroxyd, so scheidet sich Thoriumhydroxyd als Gallerte ab. Die Gallerte setzt sich leicht ab, backt an der Luft zu harten glasigen Stücken zusammen und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure zu einem weissen Pulver. Nach Metzger[2]) kocht man Thoriumoxalat mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumhydroxyd, wobei Thoriumhydroxyd quantitativ gebildet wird. Das erhaltene Produkt wird durch Digerieren mit heissem Wasser vom Alkali befreit.

Eigenschaften: Weisses Pulver, das an der Luft Kohlensäure anzieht. Bei schwachem Glühen geht es über in Thoroxyd. Es löst sich in feuchtem Zustande leicht in Säuren, nach dem Trocknen nur noch langsam.

II. Kolloides.

Nach A. Müller[3]) lassen sich konzentrierte Hydrosole des Thoriumhydroxydes auf einfache Weise erhalten, wenn man dieses als frisch ge-

[1]) J. B. **1860,** 134.
[2]) J. Am. Chem. Soc. **24** (1902) 917.
[3]) Ber. **39** (1906) 2857.

fällten, gallertartigen Niederschlag durch geringfügige Mengen zugesetzter Thoriumnitratlösung peptisiert.

Man löst zu diesem Zwecke 20 g gut getrocknetes Thoriumnitrat in Wasser, fällt das Hydroxyd mit Alkali aus, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn äusserst sorgfältig mit Wasser zur Entfernung aller Elektrolyte. Dann spült man ihn mit möglichst wenig Wasser in einen Kolben und erhitzt unter gutem Umschütteln zum Sieden. Inzwischen löst man weitere 10 g des getrockneten Thoriumnitrates in 50 ccm Wasser und fügt nun aus einer Bürette kleine Portionen, anfangs je 1 ccm, dieser Lösung dem Thoriumhydroxyd zu, indem man nach dem Zusatz jeder neuen Menge 5 Minuten lang kocht. Hat man etwa 9,5 ccm verbraucht, so verschwinden beim Kochen die Klumpen des Niederschlages, bei weiteren geringen Zusätzen nimmt die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen an, und wenn ca. 10,2—10,4 ccm (entsprechend 2,04—2,08 g festen Thoriumnitrates) verbraucht wurden, klärt sich die Flüssigkeit und behält nur ein schwach opaleszierendes Aussehen. Hat man die ursprüngliche Wassermenge, sowie den während des Vorganges nötigen Ersatz des verdampfenden Wassers auf das notwendigste beschränkt, so enthält das derartig gewonnene Hydrosol 10—15 g Thoriumoxyd in 100 ccm.

Eigenschaften: Homogene, lange unverändert haltbare Flüssigkeit, die beim Kochen keine Veränderung erleidet. Beim Eindampfen bleibt eine glänzende, spröde, lackartige Kruste zurück. Dieser feste Rückstand quillt nach Zusatz von Wasser gallertig auf und löst sich allmählich wieder zu einem opalisierenden Hydrosol. Zufügen von Neutralsalzen verändert das Sol nicht.

Thoriumnitrat, $Th(NO_3)_4$.

1. Reines, schwefelsäurefreies Thoriumnitrat erhält man nach Koppel und Holtkamp[1]) auf folgende Weise:

Etwa 100 g des käuflichen Sulfates werden mit Ammoniak gefällt. Man kocht die Flüssigkeit auf freier Flamme kurz auf, saugt den Niederschlag auf einer Nutsche ab und wäscht wiederholt mit Wasser, bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gibt. Der Rückstand wird in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Das entstehende Produkt ist nach den genannten Autoren das Tetrahydrat $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$.

2. Ein Pentahydrat erhält man nach B. Brauner[2]), wenn man reines Thoroxalat, $(C_2O_4)_2Th \cdot 6\,H_2O$, mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure kocht, bis eine klare Lösung entstanden ist, die beim Kochen

[1]) Z. anorg. Chem. **67** (1910) 290.

[2]) J. Chem. Soc. **73** (1898) 984.

keine roten Dämpfe mehr entweichen lässt. Man verdampft den grössten Teil der Salpetersäure bei 100°, dann bei etwa 80°, bis sich Kristalle in der noch sauren Lösung abzusetzen beginnen und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Kristalle werden abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die in Wasser unter teilweiser Hydrolyse (saure Reaktion) löslich sind. Das Salz geht bei 500° leicht und vollständig in Thoriumoxyd über.

Prüfung[1]).

Reines Thoriumnitrat soll weiss sein. Eine schwache gelbliche Färbung ist ohne Belang, wenn minimale Mengen organischer Substanzen diese Färbung verursachen. Das Produkt ist z. B. für die Herstellung von Glühstrümpfen unbrauchbar, wenn Eisen, Uran oder Zer usw. das gelbliche Aussehen verursachen. Zu beachten ist aber, dass selbst sehr geringe Mengen von Phosphorsäure, Kieselsäure, Titansäure usw. oft ein unreines Oxyd weiss erscheinen lassen.

Nach Wenghöffer[2]) soll sich das Nitrat beim Verglühen auf einem Platindeckel oder in einem Tiegel, ähnlich wie die Pharaoschlangen, unter Entweichen der Salpetersäure zu wurmähnlichen Gebilden aufblähen. Das zurückbleibende weisse Dioxyd muss beim Verreiben auf der Handfläche unfühlbar sein. Diese Bedingungen müssen nach Ansicht verschiedener Techniker erfüllt sein, wenn das Präparat einen elastischweichen, haltbaren und namentlich gegen Erschütterungen widerstandsfähigen Glühkörper liefern soll.

Metalle. Das Nitrat in Lösung soll weder mit Schwefelwasserstoff noch in Alkalikarbonatlösung mit Schwefelammonium eine Verfärbung geben.

Zer und Yttererden. In Alkalikarbonatlösungen muss die anfangs entstandene Fällung bei gehöriger Konzentration völlig löslich sein; die Lösung gibt dann beim Verdünnen und Erwärmen Thorhydroxydabscheidung. (Prüfung nicht absolut einwandfrei.)

Zer. Wird die Thoriumlösung in konzentrierte Kaliumkarbonatlösung gegossen und hierzu verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung (einige Tropfen) zugegeben, so färbt sich bei Anwesenheit von Zer die Lösung gelb.

Didym. Ein Gehalt von Didym ergibt sich, abgesehen von der braunen Farbe des Oxydes, bei der spektroskopischen Prüfung.

---

[1]) Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, Bd. 1 (1910) 513.

[2]) Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 3 (1897) 89.

Thoriumfluorid, ThF_4.

Zur Gewinnung von reinem, wasserfreiem Thoriumfluorid eignet sich nach E. Chauvenet[1]) Thoriumbromid besser als Thoriumchlorid. Man erhitzt zu diesem Zwecke wasserfreies Thoriumbromid (s. S. 736) in einem Rohr auf 350—400° und leitet wasserfreies Fluorwasserstoffgas darüber. Nach wenigen Minuten verwandelt es sich vollkommen in wasserfreies Thoriumfluorid.

Eigenschaften: Amorphes Pulver, welches bei lebhafter Rotglut schmilzt und von konzentrierter Schwefelsäure nicht, von mässig verdünnter Schwefelsäure und von Salzsäure langsam angegriffen wird.

Thoriumchlorid, $ThCl_4$.

1. Die Darstellung von wasserfreiem Thoriumchlorid geschieht nach einer von A. Rosenheim, V. Samter und T. Davidson[2]) umgestalteten Methode von Matignon und Delépine[3]). Es wird über das in einem Verbrennungsrohr zu schwacher Rotglut erhitzte Thoriumoxyd ein Chlorstrom geleitet, der vorher einen mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff beschickten Kolben passiert hat. Bei Anwendung von 10—15 g Thoriumoxyd verwandelt sich dasselbe nach etwa 15—20 Minuten, ohne zu sublimieren, in eine glänzende kristallinische Masse.

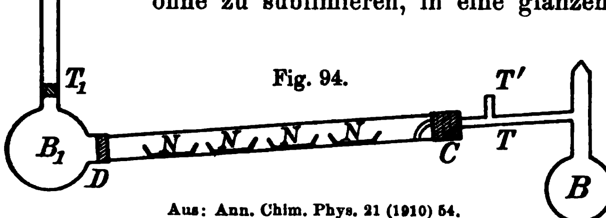


Fig. 94.

Aus: Ann. Chim. Phys. 21 (1910) 54.

2. Nach einer Methode von F. Bourion[4]) erhitzt man Thoriumdioxyd im Schwefelchlorürdampf (s. Fig. 94). In dem Destillierkolben B von ungefähr 300 ccm Inhalt, dessen Hals bei Ausführung des Versuches geschlossen ist, befindet sich Schwefelchlorür. Das seitliche Ansatzrohr T ist mit einem Rohr C D verbunden, welches sich auf einem Rost befindet und in den Schiffchen N das Thordioxyd enthält. Das Rohr C D steht mit dem zweifach tubulierten Glasballon B_1 in Verbindung, in dessen zweitem Tubus das vertikale, etwa 1 m lange Glasrohr T_1 E befestigt ist, wo sich etwaige kleine Mengen Schwefelchlorür verdichten, die sich in dem Ballon B_1 nicht abgesetzt haben. Das Glasrohr T des Kolbens B ist in der in der Figur gezeichneten Weise umgebogen, um den Austritt des

[1]) Compt. rend. **146** (1908) 974.
[2]) Z. anorg. Chem. **35** (1903) 448.
[3]) Compt. rend. **132** (1901) 36.
[4]) Ann. Chim. Phys. [8] **21** (1910) 54; Compt. rend. **148** (1909) 171.

Schwefelchlorürs zu erleichtern. An dem Glasrohr T befindet sich das Ansatzröhrchen T', das während des Versuches geschlossen ist, am Ende desselben aber mit einem Apparat zur Entwicklung trockenen Chlorwasserstoffgases verbunden wird. Auf diese Weise vertreibt man kleine Mengen von Schwefelchlorür aus C D und vermeidet zugleich das Eindringen von Luft. In die Röhre C D kommt das Thordioxyd. Die Einwirkung beginnt bei etwa 400°. Steigert man die Temperatur allmählich bis zur Rotglut. so kann man in einigen Stunden 100 g Thoriumchlorid gewinnen. Dasselbe bleibt in den Schiffchen N zurück.

Eigenschaften: Nach 1. dargestellt bildet Thoriumchlorid eine glänzende kristallinische Masse, nach Bourion dargestellt völlig reine, weisse Kristalle. Es ist hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Zischen. Auch in absolutem oder 96proz. Alkohol ist es löslich. Es verflüchtigt sich erst bei Rotglut, im Chlorstrom oder Schwefelchlorürdampf (nach Bourion bei 700—780°) vollkommen.

Thoriumbromid, $ThBr_4$.

Man leitet nach Troost und Ouvrard[1]) bei Rotglut über eine innige Mischung von Thoriumdioxyd und Kohle einen vollkommen trockenen (sonst bildet sich auch Oxybromid) Strom von Kohlenoxyd, welcher Bromdämpfe mit sich führt. Die Bromdämpfe werden von der auf Rotglut erhitzten Masse vollkommen absorbiert. Wird das Brom nicht mehr absorbiert, so lässt man im Kohlenoxydstrom erkalten.

Eigenschaften: Das auf diese Weise erhaltene wasserfreie Thoriumbromid bildet eine kristallinische, halb geschmolzene Masse oder feine durchsichtige, verfilzte Nadeln. Es ist sehr hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser unter teilweiser Zersetzung zu unlöslichen Produkten, während die Flüssigkeit sauere Reaktion annimmt.

Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2$.

1. Aus abgebrannten Auerstrümpfen kann man nach Manuelli und Gasparinetti[2]) Thorsulfat auf folgende Weise herstellen: Die Asche der Auerstrümpfe wird längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure behandelt, der so gereinigte Rückstand gewaschen und mit 3 Teilen Natriumbisulfat geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, gelöst und mit Oxalsäure versetzt. Der Niederschlag von Thoroxalat wird in Ammoniumoxalat gelöst und aus der Lösung das Thoroxalat wieder mittels Salzsäure gefällt. Das Thoroxalat wird entweder direkt mit Schwefelsäure behandelt oder durch

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **17** (1889) 229.

[2]) Gazz. chim. ital. **32,** II (1902) 523.

Kalzinieren zuerst in Oxyd und dann mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Beim Eindunsten der stark schwefelsauren Lösung an der Luft erhält man das Sulfat $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$ in Form grosser Kristalle.

2. Nach R. J. Meyer und A. Gumperz[1]) wird fein gepulvertes Thoroxyd mit Wasser durchfeuchtet und in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure mehrfach abgeraucht, ohne dass man zum Glühen erhitzt. Das so erhaltene, pulverig trockene, aber von saurem Sulfat nicht völlig freie Salz wird fein gepulvert und unter automatischem Rühren in Eiswasser eingetragen. Bleibt hiebei ein unlöslicher Rückstand, so wird derselbe wiederum mit Schwefelsäure behandelt. Die Lösung wird dann bei 30—35° zur Kristallisation eingedampft, wobei sich das Sulfat als Oktohydrat, $Th(SO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, ausscheidet.

Eigenschaften: Das Oktohydrat wie das Enneahydrat des Thorsulfates kristallisieren in wasserhellen, gut ausgebildeten, monoklinen prismatischen Kristallen. Sie sind in Wasser mässig löslich. Beim Erhitzen auf 400° gehen sie in wasserfreies Thoriumsulfat über, bei Rotglut entsteht basisches Salz.

Platin, Pt.

I. Darstellung von reinem Platinmetall.

Ueber die Trennung des Platins von den ihm häufig beigemengten anderen Metallen haben Deville und Stas eingehende Untersuchungen ausgeführt. Unter Benützung ihrer Methoden verfährt man nach Mylius und Foerster[2]) zur Darstellung von reinem Platin folgendermassen:

Ungefähr 5 g der gewogenen Legierung werden mit der zehnfachen Menge Blei in einem mit Deckel versehenen Schmelztiegel aus gereinigter Retortenkohle zusammengeschmolzen; das Ganze setzt man dann in einem mit Holzkohle ausgefüllten Tontiegel 4—5 Stunden lang einer Temperatur von etwa 1000° aus.

Der erkaltete Regulus wird in der Wärme mit sehr verdünnter Salpetersäure so lange behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Es bildet sich eine Lösung, welche ausser etwa 98,4% des angewendeten Bleies kleine Mengen von Platin, Rhodium und Eisen, sowie alles Palladium und Kupfer enthält. Es hinterbleibt ein schwarzes Metallpulver, welches man abfiltriert, auswäscht und in der Wärme mit verdünntem Königswasser (2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. konzentrierte Salzsäure und 90 Vol. Wasser) behandelt.

[1]) Ber. 38 (1905) 820.
[2]) Ber. 25 (1892) 665.

Nach 5—7stündiger Einwirkung hat das Königswasser das noch übrige Blei, sowie das Platin und Rhodium vollständig gelöst, während in grauen Blättern eine Legierung zurückbleibt, welche alles Iridium und Ruthenium, sowie einen Teil des Eisens enthält, wenn dieses Metall überhaupt in merklicher Menge vorhanden ist. Die grauen Lamellen werden auf einem Filter gesammelt.

Aus der Lösung in Königswasser entfernt man nach dem Eindampfen das Blei durch Schwefelsäure, dampft wieder ein, nimmt mit Chlorwasser auf und giesst die auf ungefähr 100 ccm gebrachte Lösung in der Kälte in eine gesättigte Salmiaklösung. Die Mischung wird auf 100° erwärmt und dann der Abkühlung überlassen. Der dabei sich ausscheidende rhodiumhaltige Platinsalmiak wird durch Dekantation gewaschen und dann mit Hilfe einer gesättigten Salmiaklösung auf das Filter gebracht. Das Filtrat wird mit dem Waschwasser verdampft, bis sich beim Erkalten rhodiumhaltiger Platinsalmiak absetzt, welchen man wäscht und mit der Hauptmenge vereinigt. Das Filter mit dem Platinsalmiak wird getrocknet, die Substanz dann in eine Porzellanschale gebracht und bei niedriger Temperatur vorsichtig in einem Strom von Leuchtgas reduziert. Der erhaltene Metallschwamm wird in derselben Schale mit Kaliumbisulfat behandelt, wobei man allmählich die Temperatur steigert, so dass sie zuletzt über dunkle Rotglühhitze hinausgeht. Die Behandlung mit Bisulfat wird so oft wiederholt, als das Salz, zehn Minuten lang mit dem Metall in Berührung, sich noch färbt. Das erkaltete Bisulfat wird mit Waser aufgenommen, und das zurückbleibende Platin mit Wasser gründlich gewaschen. Von etwa noch vorhandenem Bleisulfat wird das Metall durch sukzessive Behandlung mit Ammoniumkarbonatlösung und Salpetersäure befreit und schliesslich mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure und mit Wasser gewaschen und geglüht. Die Methode ist vollkommen quantitativ.

Eigenschaften: Weisses Metall, das bei 1770° schmilzt.

II. Gewinnung von Platin aus Laboratoriumsplatinrückständen.

Zur Wiedergewinnung des Platins aus den Platinrückständen hat Berthold[1]) folgende einfache Methode ausgearbeitet:

1. Durch längeres Stehen gelangt in die Rückstände oft Schmutz; auch ist es nicht selten, dass die Platinsalze durch längeres Stehen mit Alkohol schon teilweise zu Platinmohr reduziert sind. In beiden Fällen filtriert man zunächst die Flüssigkeit, behandelt den Rückstand zur Lösung des Platins mit Königswasser und filtriert wieder. Das letztere Filtrat wird nicht zum ersten gegeben, sondern zur Verjagung des

[1]) Z. angew. Chem. **1901**, 621.

Königswassers zunächst eingedampft. Der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgezogen, (während des Eindampfens ist schon ein Teil des Platinsalzes reduziert worden) und die Lösung zur Hauptmenge, d. i. zum ersten Filtrat hinzugegeben.

Als Fremdkörper enthält die Lösung, wenn sie von analytischen Versuchen herrührt, vor allem folgendes: Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Ammoniumsalze (ev. auch Bariumsalz; alle anderen Basen sind vor der Anwendung des Platinchlorids als Reagens durch die Gruppenfällungen entfernt worden). Ferner sind noch Alkohol und Aether zugegen, die aber nicht störend wirken.

Man versetzt nun die Flüssigkeit mit reinem Zink, und ein wenig konzentrierter Salzsäure. Sollte sich Kaliumplatinchlorid abgeschieden haben, so ist es nötig, die Reduktion in der Hitze vorzunehmen, damit dieses Salz in Lösung geht; dabei ist es dann erforderlich, etwa vorhandenen Alkohol und Aether zu vertreiben.

Nachdem die Reduktion beendet ist, was sich durch Entfärbung der Flüssigkeit deutlich zu erkennen gibt, giesst man die überstehende Flüssigkeit vorsichtig ab, kocht den Rückstand gut mit konzentrierter Salzsäure aus und dekantiert ihn dann solange mit heissem destillierten Wasser, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gibt.

2. Nach D. J. de Jong[1]) wird die Lösung der Platinreste bis auf etwa 100 g Platin in 700 ccm eingedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und 50 g Natriumformiat auf 100 g Platin auf dem siedenden Wasserbade zugesetzt. Das Schäumen (Kohlendioxyd) wird durch Zugabe von Natronlauge verhindert. Dann wird mit 25proz. Salzsäure angesäuert und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt; es wird abgesaugt, zweimal mit heisser Salzsäure und darauf mit Wasser dekantiert, wieder abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das geglühte Platin wird im Kolben mit 25proz. Salzsäure, dann mit Wasser erwärmt. Hierauf wird 50proz. Salpetersäure, bis zum Aufhören der Gasentwicklung zugesetzt. Die Salpetersäure wird durch Verdampfen mit Salzsäure entfernt. Zur Beseitigung der Salzsäure wird mit Wasser verdampft, das Platin abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Man erhält so ein kaliumfreies, orangegelbes Präparat.

III. Darstellung von Platinmohr (Platinschwarz).

1. Ein sehr wirksames Präparat erhält man nach Loew[2]) in folgender Weise:

Man löst 50 g Platinchlorid in 50—60 ccm Wasser, mischt mit 70 ccm eines 40—45proz. Formaldehyds und trägt sodann allmählich und

[1]) Chemisch Weekblad **10** (1913) 833.

[2]) Ber. **23** (1890) 289.

unter guter Kühlung 50 g Natriumhydroxyd, gelöst in 50 ccm Wasser, ein. Der grösste Teil des Metalls wird sofort abgeschieden. Filtriert man nach 12 Stunden auf einem Saugtrichter, so erhält man ein gelbliches Filtrat, das beim Kochen noch etwas Metall abscheidet. Ist der grösste Teil der Salze ausgewaschen, so läuft eine tiefschwarze Flüssigkeit ab, da sich von dem äusserst feinen schwarzen Schlamm etwas kolloidal zu lösen beginnt. Man unterbricht daher das Auswaschen, bis ein bald in dem abgesaugten Schlamm sich einstellender Oxydationsprozess beendet ist, worauf weiterhin das Filtrat farblos abläuft. Die lockere, poröse Masse wird nun bis zur Entfernung jeder Spur Natriumchlorid gewaschen, dann abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

2. Nach A. Gutbier und O. Maisch[1]) gewinnt man Platinschwarz, indem man eine bei Siedehitze mit Natriumkarbonat neutralisierte 5proz. Lösung von Hexachlorplatinsäure (H_2PtCl_6) in eine siedende Lösung von Natriumformiat eingiesst. Der sich absetzende schwarze Niederschlag lässt sich mit heissem Wasser bequem dekantieren. Das durch Absaugen und Abpressen zwischen Filtrierpapier nach Möglichkeit vom Wasser befreite Präparat kann weiterhin in der Luftleere über Phosphorpentoxyd oder über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden. Ein vollständig wasserfreies Produkt zu erhalten, gelingt nicht.

Eigenschaften: Schwarzes Pulver, welches gegenüber Wasserstoff bedeutend aktiver ist als Platinschwamm. Es absorbiert bei 0^0 die grösste Menge Wasserstoff.

Platinschwamm.

Platinschwamm wird nach A. Gutbier und O. Maisch durch Erhitzen von Platinschwarz im Wasserstoffstrom auf 400^0 und Abkühlen unter sauerstoffreiem Kohlendioxyd erhalten.

Auch durch schwaches Glühen von Platinsalmiak erhält man Platinschwamm.

IV. Kolloides Platin.

1. Henrich[2]) gibt folgende Vorschrift:

50 ccm einer $^1/_{100}$ n-Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure werden mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und heiss mit 7,5 ccm $^1/_{10}$ n-Brenzkatechinlösung versetzt. Es tritt dunkelbraungelbe Färbung ein. Nach kurzem Stehen wird dialysiert.

2. Lottermoser[3]) schlägt folgende, zuerst von Zsigmondy für die Darstellung kolloiden Goldes benutzte Methode vor:

---

[1]) Ber. **52** (1919) 1370.

[2]) Ber. **36** (1903) 614.

[3]) Ueber anorg. Kolloide (1901).

75 ccm einer im Liter 0,6 g Platinchlorwasserstoff enthaltenden Lösung werden mit 4 ccm einer $^1/_5$ n-Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung der Flamme werden 5 ccm einer Formaldehydlösung zugefügt, welche dargestellt wird durch Verdünnen von 1 ccm käuflichen (40proz.) Formaldehydes auf 100 ccm. Nach abermaligem Erhitzen werden während des lebhaften Siedens neuerdings 5 ccm dieser Formaldehydlösung zugesetzt. Bei fortgesetztem Sieden der anfangs hellgelb gefärbten Lösung bemerkt man alsbald ein Dunklerwerden derselben bis zur vollkommenen Undurchsichtigkeit. Um eine Ausscheidung unlöslichen Platins, welches beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit leicht eintritt, zu vermeiden, wird diese mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zweckmässig sofort der Dialyse in einem Pergamentpapiersack, welcher vorher längere Zeit in destilliertem Wasser gelegen hatte, unterworfen. Durch Einkochen lässt sich das Platinhydrosol beträchtlich konzentrieren, ohne unlösliches Platin abzuscheiden.

Zum Gelingen der Reduktion des Platinsalzes zum Metallhydrosol ist peinlichste Sauberkeit der Gefässe, Anwendung guten destillierten Wassers und genaue Einhaltung der Vorschrift Bedingung.

3. Durch kathodische Zerstäubung metallischen Platins kann man nach der Methode von Bredig[1]) in folgender Weise ein Platinsol herstellen:

Man füllt in eine Glasschale von 100—150 cm Inhalt kohlensäurefreies destilliertes Wasser, dem man eine geringe Menge Kalilauge zusetzt, kühlt die Schale von aussen durch verkleinertes Eis sorgfältig ab und bildet nun zwischen zwei Platindrähten unter dem Flüssigkeitsspiegel bei einer Stromstärke von 8—10 Amp. und einer Spannung von 30—40 Volt einen möglichst ruhigen Lichtbogen. Die Platindrähte sollen etwa 1 mm Durchmesser haben. Man setzt den Versuch fort, bis die Flüssigkeit tiefschwarz geworden ist. Etwa entstandene feste Partikel werden abfiltriert.

V. Darstellung von platiniertem Asbest.

Nach H. Erdmann[2]) bereitet man platinierten Asbest, indem man ausgeglühten langfaserigen Asbest mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure durchtränkt und hierauf in eine ebenfalls konzentrierte Salmiaklösung einlegt. Man bringt nun den Asbest, auf dessen Fasern sich reichlich Ammoniumplatinchlorid absetzt, auf einen Glastrichter, lässt die eingesaugte Flüssigkeit völlig

[1]) Z. Elektrochem. 4 (1898) 514; Z. angew. Chem. **1898**, 941; Z. physik. Chem. **31** (1899) 271; Anorg. Fermente, Leipzig 1901.

[2]) Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Aufl. (1910) 275.

abtropfen, was man durch gelindes Pressen beschleunigt, und erhitzt dann den Asbest allmählich zum Glühen. Es bleibt mit Platinschwamm reichlich durchsetzter Asbest zurück.

Bemerkungen über die Benützung und Behandlung von Platingeräten[1]).

Folgende Substanzen wirken zerstörend auf Platingeräte ein:

a) Aetzende Alkalien in geschmolzenem Zustande oder in konzentrierter wässeriger Lösung und die salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden. Beide wirken oxydierend auf das Platin, greifen deshalb die Oberfläche stark an;

b) Schwefelmetalle mit alkalischer Base oder schwefelsaure Alkalisalze mit Kohle vermengt; sie wirken womöglich noch zerstörender ein als jene;

c) Metalle, namentlich leicht schmelzbare: Zinn, Blei, Zink usw., welche sich mit dem Platin legieren, so dass das Gefäss schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur durchschmilzt. Obwohl man die schwerer schmelzbaren Metalle, Gold, Silber, Kupfer, bis zu angehender Rotglühhitze gefahrlos im Tiegel erhitzen kann, mache man es sich dennoch zur Regel, in solchen Fällen lieber Porzellantiegel anzuwenden, weil man, besonders bei Benützung einer stark heizenden Gasflamme, die Temperatur nicht genau regeln kann;

d) die Oxyde mehrerer Schwermetalle, welche bei sehr hoher Temperatur geneigt sind, einen Teil ihres Sauerstoffes abzugeben, wodurch sich ebenfalls eine Platinlegierung bildet; hierher gehören namentlich die Oxyde von Blei und Wismut;

e) Phosphor und Mischungen, aus denen Phosphor beim Glühen reduziert wird, z. B. Phosphorsäure mit Kohle vermengt; in diesem Falle würde sich Phosphorplatin bilden, welches Zerschmelzen des Tiegels oder wenigstens Risse verursacht;

f) endlich selbstverständlich Königswasser, sowie alle Mischungen, in denen sich freie Salzsäure und freie Salpetersäure nebeneinander befinden, ebenso alle Mischungen, aus denen sich Chlor in freiem Zustande entwickelt.

Kleine Risse in Platintiegeln kann man sich nach Pratt[2]) selber löten, wenn man Goldchlorid dazu anwendet. Dasselbe wird durch Einwirkung der Wärme zuerst zu Chlorür reduziert und verliert bei höheren Temperaturen sämtliches Chlor unter Zurücklassung von metallischem Gold. Man bringt einige Milligramm Goldchlorid auf das zu verstopfende Loch und erhitzt bis zum Schmelzen des Salzes auf un-

[1]) Arendt, Technik der anorg. Experimentalchemie **1910**, S. 261.

[2]) C.-B. **1890**, I. 10.

gefähr 200°. Bei weiterem Erhitzen wird das Goldsalz zu metallischem Gold reduziert. Man lässt darauf das Lötrohr gegen den unteren Teil des Tiegels auf die zu lötende Stelle einwirken, wobei das Gold schmilzt. Es bildet sich dabei eine sehr schöne Lötung. Die Arbeit wird so oft wiederholt, bis die Ausbesserung vollkommen ist. Durch dieses Verfahren wird eine Hauptschwierigkeit der gewöhnlichen Lötung vermieden, welche darin besteht, dass der verwendete Goldfaden lange Zeit hindurch in derselben Lage gehalten werden muss.

Zur Reparatur beschädigter Platingefässe ist es erforderlich, dass die betreffenden Stellen eine frische Oberfläche haben, worauf sie bei starker Glühhitze durch geeigneten Hammerschlag zusammengeschweisst werden.

Nach Marx[1]) (vgl. Wollaston) schabt man die Oberfläche mit einer scharfen Feile blank und glatt, ohne sie zu polieren (polierte Flächen lassen sich nicht mehr vereinen); vorher darf sie nicht mit einem eisernen Hammer geschlagen werden, damit nicht Eisenflecke auf die Fläche kommen.

Zur völligen Schweissung gehört Weissglut, doch klebt das Platin schon bei Rotglut zusammen. Während man mit dem Hammer bearbeitet, müssen die Stücke noch rotglühend sein. Der Schlag selber darf nur schwach sein, nicht so stark, dass sich das Metall ausdehnt; man schlage sofort nach dem Herausnehmen aus dem Feuer kurz zu.

Bei kleineren Stücken kann man vor dem Lötrohr erhitzen; grössere glüht man in der Esse.

Bei einem Riss am Rande des Tiegels hängt man ein umgebogenes schmales Stück Platinblech über den Riss, drückt es fest, umwickelt den Tiegel unten mit Eisendraht, bringt ihn mittels Zange ins Feuer, legt ihn, wenn er weissglühend ist, so schnell als möglich auf den Dorn und gibt mit einem breiten glatten Hammer einen mässigen Schlag. Bei nicht vollständiger Schweissung wird die Operation wiederholt.

Hat der Tiegel ein kleines Loch, so steckt man das Ende eines passenden Platindrahtes hindurch, klopft ihn am Boden breit, zwickt ihn auf der anderen Seite mit der Zange ab und schlägt ihn auch hier breit. Die so erhaltene Niete vereint sich mit der Tiegelwandung vollkommen, wenn nach dem Weissglühen geschweisst wird.

Bei grösseren Löchern wird auf denselben ein grösseres Stück Platinblech mittels mehrerer Nieten befestigt, für welche Löcher vorgebohrt werden, worauf wie oben verfahren wird.

Nach vollendeter Schweissung sind deren Spuren nicht mehr erkennbar.

---

[1]) Pogg. **16,** 160; Schw. **66,** 169.

Reinigung von Platingefässen.

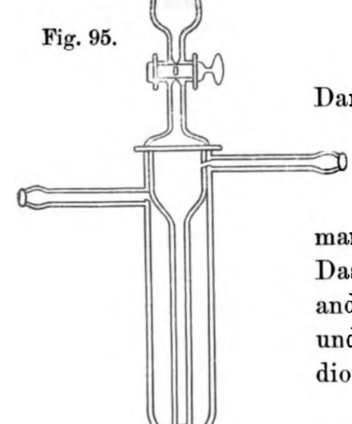
Bezüglich der Reinigung der Platingefässe ist folgendes zu bemerken: Da ein öfteres Scheuern mit Seesand eine starke Abnutzung der Platingefässe verursacht, so bewirkt man die Reinigung durch Ausschmelzen mit Kaliumbisulfat (Erhitzen, so dass die weissen Dämpfe von SO_3 entweichen, nicht nur Schmelzen im Kristallwasser!) oder Borax oder Borfluorkalium. Nach Sonstadt erhitzt man Ammoniummagnesiumchlorid im Platingefäss bis zur Temperatur der Gusseisenschmelze unter Anwendung eines Goreschen Ofens, und kocht dann mit Wasser aus. Das Platin ist dann weisser als gewöhnliches käufliches Platin. Stolba empfiehlt zum Ausschmelzen von Platingefässen ein Gemenge aus gleichen Teilen Borsäure und Borfluorkalium. Die Masse löst sich nach dem Erkalten leicht vom Tiegel ab, während Borfluorkalium allein fest an dem Platintiegel haftet und nur durch längeres Kochen mit Wasser abgelöst werden kann.

Zur Entfernung von erstarrten Schmelzen kann man folgendermassen verfahren: Man steckt vor dem Erstarren der Masse eine Platindrahtspirale in dieselbe, hängt nach dem Erstarren den Platintiegel mittels eines die Platindrahtspirale fassenden Drahtes den Tiegel an dem Arm eines Statives in der Weise auf, dass sich der Tiegelboden etwas über dem Stativring befindet, und erhitzt den Tiegel kurze Zeit; er fällt dann herab, während die aufgeschlossene Masse am Platindraht hängen bleibt.

Platinmonoxydhydrat, $Pt(OH)_2$.

Platinoxydulhydrat, Platinige Säure.

Fig. 95.



Aus Ber. d. D. chem. Ges., 36 (1903) 3484.

Nach Wöhler und Frey[1]) zersetzt man zur Darstellung von Platinoxydul reines Kaliumplatinchlorür mit der genau berechneten Menge Natronlauge unter Luftabschluss durch Kochen unter reinem Kohlendioxyd, wobei man sich des abgebildeten Gläschens[2]) bedient. Das gefällte Produkt wird durch mehrere Tage andauerndes Kochen mit Wasser ausgewaschen und im gleichen Gläschen im trockenen Kohlendioxydstrom etwa 48 Stunden auf 120—150° erhitzt.

Eigenschaften: Schwarze amorphe Masse; leicht löslich in Salzsäure. Nimmt aus der Luft Sauerstoff auf.

---

[1]) Z. Elektrochem. **15** (1909) 133.

[2]) Ber. **36** (1903) 3484.

Platindioxydhydrat, $PtO_2 \cdot nH_2O$.

Die Darstellung von Platindioxydhydrat erfolgt nach Wöhler und Frey[1]) folgendermassen: Aus reiner, konzentrierter Platinchloridlösung, hergestellt durch Lösen von stark geglühtem, fein verteiltem Platinmetall in verdünntem Königswasser (um Iridium ungelöst zu lassen), die durch häufiges Eindampfen auf dem Wasserbade abwechselnd mit Chlorwasser und konzentrierter Salzsäure von Platinchlorür und Nitrosoplatinverbindungen völlig befreit ist, wird mit konzentrierter Sodalösung durch kräftiges Kochen braunes Platindioxydhydrat gefällt. Nach Dekantation und Filtration wird im Filtrat mit verdünnter Essigsäure eine zweite kleinere Portion gelben Platindioxydhydrates gefällt, die, mit der ersten Portion vereinigt, zur völligen Befreiung von allen Verunreinigungen — besonders Alkali und Chloriden — nachfolgendem Reinigungsprozess unterworfen wird: Das durch mehrstündiges Erhitzen im Trockenschrank auf etwa 200° säureunlöslich gemachte Platindioxydhydrat wird zur Befreiung von Chloriden viele Tage lang zunächst mit immer neuen Mengen von konzentrierter und verdünnter Sodalösung, und dann noch mit verdünnter Natronlauge gekocht — in Natronlauge lösen sich dabei beträchtliche Mengen des Dioxydhydrates —, bis der Rückstand mit schmelzender Soda keine Chlorreaktion mehr gibt. Zur Befreiung von Alkali wird Platindioxydhydrat darnach sehr lange Zeit mit immer neuen Mengen verdünnter Schwefelsäure und mit reinem Wasser ausgekocht und dekantiert, zuletzt auf ein gehärtetes Filter an der Saugpumpe filtriert und gewaschen, bis im Waschwasser keine Spur von Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Das erhaltene Produkt wird auf dem Wasserbade getrocknet. Durch andauerndes Erhitzen auf dem Wasserbade nimmt es annähernd die Zusammensetzung $PtO_2 \cdot H_2O$ an.

Eigenschaften: Das nach obiger Vorschrift erhaltene Produkt bildet nach kurzem Trocknen eine strohgelbe Masse, die bei intensiverem Trocknen unter Wasserabgabe ockergelb, braun und schliesslich dunkelbraun wird. Frisch gefälltes Platindioxydhydrat ist löslich in Alkalien und Säuren (nicht in Essigsäure); die braune, scharf getrocknete Substanz ist ganz unlöslich in allen verdünnten und konzentrierten Säuren, mit Ausnahme von Salzsäure und Königswasser.

Platintrioxyd, PtO_3.

Zur Darstellung von Platintrioxyd löst man nach Wöhler und Martini[2]) frisch gefälltes Dioxydhydrat nach gutem Auswaschen in

[1]) Z. Elektrochem. **15** (1909) 132.

[2]) Ber. **42** (1909) 3327; Z. Elektrochem. **15** (1909) 771; Martin, Dissertation, Karlsruhe 1909.

2 n-Kalilauge und unterwirft die gelbe Lösung unter Kühlung einer anodischen Oxydation.

Als Anode dient eine tiegelförmige Elektrode von 50 qcm Oberfläche, die in die Lösung eintaucht. Als Kathode ragt ein Platindraht in eine Lauge doppelt normaler Konzentration, welche sich in einer Tonzelle als Diaphragma befindet. Die anodische Normalstromdichte beträgt 3 Amp. bei einer Elektrodenspannung von 3,5 Volt.

Bald nach Beginn der Elektrolyse zeigt die Anode eine Veränderung ihrer Oberfläche. Der Metallglanz verschwindet und ein goldglänzender Ueberzug bedeckt das Metall; die Stromstärke bleibt dabei vollkommen konstant. Bei fortgesetztem Stromdurchgang beginnt ein allmähliches Abblättern des anodischen Beschlages, der in Form dünner, seidenglänzender Blättchen dann in der Lösung schwimmt. Nachdem sich die Fällung durch längere Elektrolyse gemehrt hat, wird das erhaltene Produkt, eine Kaliverbindung des Platintrioxydes, gut ausgewaschen und in eiskalter $^1/_2$ n-Essigsäure suspendiert. Es tritt sofort ein Farbenumschlag von gelbgrün in tombakähnliches Rotbraun ein, ohne dass dabei die Blättchenstruktur zerstört wird. Nach dem Auswaschen der Säure ist das Produkt alkalifrei und enthält nur ein klein wenig von niedrigerem Oxyd.

Eigenschaften: Amorphe, rotbraune Substanz, die sich unter allmählicher Abgabe von Sauerstoff sehr leicht von selbst zersetzt. Verdünnte kalte Säuren wirken im allgemeinen nicht ein; mit Salzsäure entsteht Chlorentwicklung.

Platinchlorür, $PtCl_2$.

Platinochlorid.

1. Die Verbindung lässt sich nach der Methode von Berzelius[1] erhalten, indem man eine wässerige Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff zur Trockene verdampft, die Masse zerreibt und unter fortwährendem Umrühren in einer Porzellanschale auf 220—230° erhitzt, bis kein Chlor mehr weggeht.

2. Platinchlorür lässt sich auch erhalten nach Schützenberger[2] durch direkte Vereinigung der Elemente. Man leitet trockenes Chlorgas über Platinschwamm, der in einem Glasrohr mit einem Oelbade auf 240—250° erhitzt ist (bei 200° wird das Platin kaum angegriffen), bis die Substanz kein Chlor mehr aufnimmt.

Eigenschaften: Braunes oder graugrünes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich in heisser Salzsäure unter Bildung von Platinchlorürchlorwasserstoffsäure.

[1]) Berzelius, Lehrbuch III, 970.

[2]) Compt. rend. **70** (1868) 1134, 1287.

Kohlenoxydplatinchlorür, $PtCl_2 \cdot CO$.

Karbonylplatinchlorür.

Diese merkwürdige Verbindung lässt sich nach folgendem Verfahren von Schützenberger[1]) leicht erhalten: Man leitet über Platinschwamm, der in einer 1—1,5 cm weiten Glasröhre mittels eines Oelbades auf 240—250° erhitzt wird, so lange trockenes Chlor, bis alles Platin in Chlorür verwandelt ist, d. h. bis kein Chlor mehr aufgenommen wird, und darauf Kohlenoxyd oder ein Gemisch desselben mit Kohlendioxyd. Es sammelt sich dann im kalten Teil der Röhre ein Gemenge von Di- und Sesquikarbonylplatinchlorür ($PtCl_2 \cdot 2\,CO$ und $2\,PtCl_2 \cdot 3\,CO$), das als Ausgangsmaterial zur Darstellung für das Monokarbonylplatinchlorür dient. Man erhitzt das Gemenge in einem langsamen Kohlensäurestrom auf 250°. Die Substanz gibt dann Kohlenoxyd ab, und es sublimiert die reine Verbindung $PtCl_2 \cdot CO$ in Gestalt langer goldgelber Nadeln.

Eigenschaften: Lange, goldgelbe Nadeln, welche bei 195° zu einer orangegelben durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen. Durch Wasser wird die Verbindung unter teilweiser Abscheidung von Platinmetall zersetzt.

Platinchlorid, $PtCl_4$.

Platinichlorid.

Die Verbindung lässt sich in einfacher Weise nach Pigeon[2]) dadurch erhalten, dass man Platinchloridchlorwasserstoff in einem Chlorstrom auf 360° erhitzt.

Beim Erhitzen der ursprünglichen Kristalle von Platinchloridchlorwasserstoff ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$) auf die angegebene Temperatur schmelzen dieselben zuerst in ihrem Kristallwasser; die geschmolzene Substanz bläht sich aber auf und spritzt. Es ist deshalb besser, die Kristalle in einem trockenen Vakuum bei mässiger Temperatur einige Tage lang zu entwässern, wodurch sie 2 Moleküle Kristallwasser verlieren. Wird die Substanz dann im Chlorstrom auf 360° erhitzt, so gibt sie Wasser und Chlorwasserstoff ab, ohne zu schmelzen, und es hinterbleibt Platinichlorid als pulverige, braune Substanz.

Eigenschaften: Leicht löslich in Wasser; kristallisiert aus der wässerigen Lösung mit 5 Molekülen Kristallwasser. Vereinigt sich auch mit Alkohol zu einer gut charakterisierten Verbindung.

---

[1]) Compt. rend. **70** (1868) 1134.

[2]) Compt. rend. **110** (1890) 77; s. a. Z. anorg. Chem. **81** (1913) 378.

Platinchloridchlorwasserstoff, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.

Platinchloridchlorwasserstoffsäure, Chloroplatinsäure, oft unexakt als Platinchlorid bezeichnet.

1. Man löst Platinmetall in Königswasser und dampft zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit konzentrierter Salzsäure ein.

2. Da die nach 1. hergestellte Verbindung leicht die Nitrosoverbindung $PtCl_6(NO)_2$ enthält, verfährt man nach Dittmar und Mc. Arthur [1]) folgendermassen: Man bringt das Platin, am besten als Schwamm, in eine farblose, mit Glasstopfen versehene Flasche von etwa 2 Liter Inhalt, fügt eine genügende Menge rauchender Salzsäure hinzu und füllt die Flasche mit Chlorgas an, welches durch Waschen mit Wasser und Durchstreichen durch eine Asbestschicht gereinigt wurde. Man lässt nun die mit ihrem Stopfen verschlossene Flasche ruhig stehen. Nach 12 Stunden ist das Chlor fast gänzlich absorbiert; man füllt die Flasche dann von neuem mit Chlorgas und fährt damit fort, bis das Metall ganz oder fast ganz gelöst ist. Die Lösung wird dann, wenn erforderlich, abdekantiert, nochmals mit Chlor behandelt, um etwa vorhandenes Platinchlorür höher zu chlorieren, dann auf dem Wasserbade eingedampft, um den Ueberschuss von Chlor und Salzsäure zu entfernen.

Eigenschaften: Braunrote, sehr zerfliessliche Kristallmasse, die beim Erhitzen erst nahe ihrem Zersetzungspunkt Wasser abgibt.

Spezifische Gewichte der Lösungen verschiedener Konzentration nach Precht:

Vol.-Gew.	% $PtCl_4$	Vol.-Gew.	% $PtCl_4$	Vol.-Gew.	% $PtCl_4$	Vol.-Gew.	% $PtCl_4$	Vol.-Gew.	% $PtCl_4$
1,009	1	1,108	11	1,227	21	1,378	31	1,568	41
1,018	2	1,119	12	1,242	22	1,395	32	1,591	42
1,027	3	1,130	13	1,256	23	1,413	33	1,615	43
1,036	4	1,141	14	1,270	24	1,431	34	1,641	44
1,046	5	1,153	15	1,285	25	1,450	35	1,666	45
1,056	6	1,165	16	1,300	26	1,469	36	1,688	46
1,066	7	1,176	17	1,315	27	1,488	37	1,712	47
1,076	8	1,188	18	1,330	28	1,500	38	1,736	48
1,086	9	1,201	19	1,346	29	1,523	39	1,760	49
1,097	10	1,214	20	1,362	30	1,546	40	1,785	50

Prüfung.

1 g der Verbindung muss sich klar in 10 g absolutem Alkohol lösen. Ein grüngelber Bodensatz rührt gewöhnlich von Chlorür her; ein derartig

[1]) Trans. Roy. Soc. of Edinbourgh **33**, II, 561; Z. anal. Chem. **28** (1889) 763.

verunreinigtes Präparat löst sich gewöhnlich in dunkelbrauner Farbe in Wasser (1:10) auf.

2 g der Verbindung werden geglüht, der Rückstand mit 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade digeriert; das Filtrat wird eingedampft und geglüht; der Rückstand darf höchstens 0,005 g betragen.

Die Prüfung auf Gehalt an Salpetersäure wird ausgeführt, indem man 2 ccm einer Lösung (1:10) mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure mischt und die Flüssigkeit mit Ferrosulfatlösung überschichtet. Sofortiges oder langsames Entstehen einer braunen Zone an der Berührungsschicht zeigt Vorhandensein von Salpetersäure an. (Wichtig für die Benützung der Platinlösung zur quantitativen Analyse!)

Palladium, Pd.

Palladium kommt in Form von Blech und Draht, in seinem Aussehen dem Platin sehr ähnlich, und als Palladiumschwamm in den Handel.

Unterscheidung des Palladiumbleches von Platinblech.

Bringt man auf Palladiumblech 1 Tropfen einer alkoholischen Jodlösung und lässt diese an der Luft freiwillig verdunsten, so wird das Palladium an dieser Stelle schwarz; durch Glühen verschwindet die schwarze Farbe wieder. Bei gleicher Behandlung eines Platinbleches entsteht kein Fleck.

I. Darstellung gewöhnlichen Palladiums.

Reines Palladium stellt man zweckmässig aus dem käuflichen Palladiumchlorür dar. Dasselbe ist gewöhnlich mit Platin- und Rhodiumsalz verunreinigt, weshalb man nach Wilm [1]) folgendermassen verfährt: Man setzt zur Lösung des Palladiumchlorürs Salmiak, wodurch das Platin als Ammoniumplatinchlorid zur Abscheidung kommt. Das Filtrat wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak gekocht, wenn nötig wieder filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich dann nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag aus, der je nach dem Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials aus dem fast reinen Palladoaminsalz $PdCl_2 \cdot 2\,NH_3$ besteht oder schmutziggelb ist und dann noch das Rhodiumsalz $RhCl_3 \cdot 5\,NH_3$ enthält. Diese letztere Verbindung ist in kaltem, wässerigem Ammoniak unlöslich. Man digeriert deshalb mit wässerigem, kaltem Ammoniak und scheidet durch wiederholte Fällung mit Salzsäure aus dem Filtrat vollkommen reines Palladodiaminchlorid aus, welches ein hellgelbes, leichtes,

[1]) Ber. 15 (1882) 241.

kristallinisches, aus federförmig gebogenen Nadeln bestehendes Pulver bildet. Dieses wird im Wasserstoffstrom in der Hitze völlig reduziert.

Eigenschaften: Kompaktes Palladium besitzt Farbe und Glanz des Silbers; schwammförmig ist es grau. Schmp. 1541°. Spez. Gew. des zusammengeschmolzenen Metalls 11,4. Adsorbiert manche Gase, besonders den Wasserstoff, sehr reichlich. Löst sich in Salpetersäure, namentlich in der Wärme, leicht unter Bildung von Palladonitrat. Palladiumschwamm löst sich bei Luftzutritt auch in Salzsäure.

II. Kolloides Palladium.

Zur Darstellung von kolloidem Palladium kann man nach Paal und Amberger[1]) folgendermassen verfahren: Man löst 2 g protalbinsaures Natrium in 50 ccm Wasser, fügt Natronlauge in geringem Ueberschuss und dann 1,6 g Palladiumchlorid (= 1 g Pd), in 25 ccm Wasser gelöst, langsam hinzu. Die entstandene rotbraune klare Flüssigkeit wird tropfenweise mit Hydrazinhydrat versetzt. Die Reduktion tritt sofort unter Aufschäumen ein. Nach dreistündigem Stehen wird die schwarze Lösung zur Befreiung von überschüssiger Natronlauge, Hydrazinhydrat und Chlornatrium in einen Dialysator gebracht und so lange gegen Wasser dialysiert, bis im Aussenwasser keine Reaktion auf Hydrazinhydrat und Kochsalz mehr auftritt.

Die so gereinigte Lösung wird bei 60—70° eingeengt und zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure eingetrocknet. Es resultieren schwarze glänzende Lamellen, die sich in Wasser ohne Rückstand lösen.

Eigenschaften: Die Lösung des nach obiger Vorschrift erhaltenen Präparates ist im auffallenden Licht undurchsichtig schwarz, im durchfallenden Licht erscheint sie in dünner Schicht klar, schwarzbraun mit grünlichem Schimmer. Das Präparat ist in trockenem Zustande haltbar. In kolloider Lösung kann 1 Vol. eines Präparates mit etwa 50% Palladium das nahezu 3000fache Volumen Wasserstoff aufnehmen.

III. Palladiummohr (Palladiumschwarz).

Zur Darstellung von Palladiummohr[2]) reduziert man eine wässerige Lösung eines Palladiumoxydulsalzes nach R. Böttger mit ameisensaurem Natrium. Bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur vollzieht sich die Reaktion langsam, bei 50° C. momentan.

Eigenschaften: Nach C. Paal nimmt Palladiummohr in wässeriger Suspension das 1200fache Volumen Wasserstoff auf, während es in trockener Form nur das 870fache Volumen aufzunehmen vermag.

[1]) Ber. 37 (1904) 134.

[2]) Jahresber. d. phys. Verein. z. Frankfurt a. M. 1872—1873, S. 11.

IV. Sauerstoffreies Palladiumschwarz.

Sauerstoffreies Palladiumschwarz (für Dehydrierungszwecke) gewinnt man nach Wieland[1]) auf folgende Weise: Eine 0,5proz. Lösung von Palladiumchlorür wird durch Einleiten von Wasserdampf rasch auf 80° gebracht; dann neutralisiert man mit 20proz. Natronlauge soweit, dass kein Niederschlag von Hydroxydul sich abscheidet, setzt die Hälfte der berechneten Ameisensäure zu, macht im Moment der stärksten Kohlensäureentwicklung deutlich alkalisch und giesst hierauf sofort das doppelte der zuerst angewandten Menge Ameisensäure ein; die Reaktion soll hiebei schwach alkalisch bleiben. Die ganze Operation muss sehr rasch ausgeführt werden, da einerseits das Palladium nicht zu viel Wasserstoff aus der Ameisensäure aufnehmen, andererseits das braune, schwieriger reduzierbare Hydroxydul nicht zur Fällung kommen soll. Auch erhält man nur durch rasche, heisse Fällung voluminöse, leicht filtrierbare Niederschläge von tiefschwarzer Farbe; braunstichige, die Sauerstoff enthalten, sind nicht brauchbar. Das gefällte Schwarz stellt man $^1/_2$ Stunde lang zum Absetzen auf das siedende Wasserbad, dekantiert mehrere Male unter Nachwaschen mit heissem ausgekochten Wasser und bringt dann die schwammige Masse auf eine grosse Filterplatte, auf der man unter schwachem Saugen noch so lange mit heissem Wasser nachwäscht, bis die alkalische Reaktion vollständig verschwunden ist. Der zusammengepresste Niederschlag — der jedoch nicht durch Durchsaugen von Luft entwässert werden darf — wird dann in eine Pulverflasche gebracht und in dieser im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und festem Aetzkali getrocknet. Vor dem Oeffnen wird der Exsikkator mit Stickstoff gefüllt und beim Abschieben des Deckels durch sofortige Einführung eines Kohlensäurestromes in die Mündung der Flasche jeder Luftzutritt abgehalten.

V. Darstellung von Palladiumasbest.

Um Palladiumasbest[2]) herzustellen, kann man nach Winkler von metallischem Palladium ausgehen, indem man 1 g Palladium in Königswasser löst, im Wasserbade zur Trockene abdampft und den Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufnimmt. Hierauf versetzt man die Flüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern einer kaltgesättigten Lösung von ameisensaurem Natrium und Natriumkarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion, lässt die Flüssigkeit durch 1 g weichen, langfaserigen Asbest aufsaugen, trocknet bei gelinder Wärme, erhitzt dann auf dem Wasser-

[1]) Ber. 45 (1912) 489.

[2]) Krauch, Prüfung der chem. Reagentien, 1896.

bade bis zum vollkommenen Trocknen, weicht mit warmem Wasser auf, wäscht gründlichst aus und trocknet nochmals, wonach das dunkelgraue Präparat etwa 50% Palladium enthält.

Palladochlorid, $PdCl_2 \cdot 2H_2O$.

Palladiumchlorür.

Man löst Palladiumschwamm in Salzsäure, wobei man durch Einleiten von Chlorgas die Reaktion beschleunigt. Die Lösung lässt man über Aetzkalk im Exsikkator verdunsten.

Löst man Palladium in Königswasser und dampft zur Vertreibung der Salpetersäure wiederholt mit Salzsäure ab, so entsteht das Salz als braungelbe Kristallmasse, welche im Gegensatz zu dem nach obiger Vorschrift dargestellten Präparat in Wasser wenig löslich ist.

Eigenschaften: Rotbraune, prismatische Kristalle, welche luftbeständig sind. Die wässerige Lösung trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung basischen Salzes. Verliert bei gelindem Erhitzen das Kristallwasser.

Palladodiaminchlorid, $PdCl_2 \cdot 2NH_3$ [1]).

Ueber die Darstellung siehe unter „Palladium" S. 749.

Eigenschaften: Gelbe mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in warmer Salzsäure.

Iridium, Ir.

I. Gewöhnliches.

Von allen Platinmetallen ist Iridium am schwersten zu reinigen. Nach Mylius und Förster[2]) wird folgendermassen verfahren: Als Ausgangsmaterial dient das käufliche Iridiumsesquichlorid. Das daraus durch Reduktion gewonnene rohe Iridium wird bei hoher Temperatur andauernd mit Blei geschmolzen und der erhaltene Regulus nacheinander mit Salpetersäure, verdünntem und konzentriertem Königswasser ausgezogen. Der graue metallische Rückstand besitzt ein kristallinisches Aussehen; er wird durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter oxydiert; aus dem entstandenen blauschwarzen Kaliumiridiat wird das Ruthenium und Osmium durch Digestion mit unterchlorigsaurem Natron entfernt.

[1]) J. prakt. Chem. [2] **79** (1909) 235.
[2]) Ber. **25** (1892) 670.

Man bringt jetzt den blauen Rückstand mit Königswasser in Lösung (der ungelöst bleibende Anteil ist besonders aufzuschliessen) und giesst die braune Flüssigkeit, nachdem man sie mit Chlor gesättigt hat, in Natronlauge. Ein Rest von Ruthenium, welcher noch vorhanden ist, wird jetzt mit Hilfe eines Chlorstromes als flüchtige Ueberrutheniumsäure entfernt. Die Lösung enthält das Iridium nunmehr als Tetrachlorid. Man fällt daraus mit Salmiak schwarzes Iridiumammoniumchlorid, wäscht dasselbe gut aus und erhält bei der Reduktion mit Leuchtgas metallisches Iridium als schwarzes Pulver; das noch vorhandene Eisen kann endlich durch andauerndes Schmelzen mit Kaliumbisulfat fortgeschafft werden. Der schwarze Rückstand ist Iridium von grosser Reinheit.

Eigenschaften: In kompaktem Zustande bildet Iridium ein weisses politurfähiges Metall von hohem spezifischen Gewicht und sehr hohem Schmelzpunkt. Gegen alle Säuren ist es ausserordentlich widerstandsfähig, selbst in Königswasser ist es unlöslich. Es oxydiert sich aber beim Glühen an der Luft, namentlich beim Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter und wird dann von Königswasser gelöst.

II. Kolloides.

Nach Paal und Amberger[1]) wird 1 g lysalbinsaures Natrium in 30 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und 0,87 g Iridiumtetrachlorid (= 0,5 g Ir), in wenig Wasser gelöst, zugegeben. In die so erhaltene grüne Flüssigkeit wird 2,5proz. Natriumamalgam in kleinen Anteilen eingetragen. Die Reaktion geht rasch vor sich, und es färbt sich die Flüssigkeit erst braun, dann tiefschwarz. Nachdem alles Amalgam, das in erheblichem Ueberschuss angewandt wird, zersetzt ist, giesst man vom Quecksilber ab, auf dem sich eine geringe Menge eines feinen schwarzen Pulvers von elementarem Iridium abgesetzt hat. Die Flüssigkeit wird nun filtriert und durch Dialyse von Natronlauge und Chlornatrium befreit. Die dialysierte Lösung wird durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade, schliesslich im Vakuumexsikkator zur Trockene gebracht.

Eigenschaften: Spröde, schwarze, stark glänzende Körnchen und Lamellen, die sich leicht und ohne Rückstand in kaltem, noch rascher in warmem Wasser lösen. Die Lösung erscheint im auffallenden Licht schwarz und undurchsichtig, im durchfallenden Licht klar und schwarzbraun. Die kolloide Lösung ist vergleichsweise sehr beständig gegen Elektrolyte.

[1]) Ber. 37 (1904) 138.

Iridiumsesquihydroxyd, $Ir(OH)_3$.

Die Verbindung wird erhalten, indem man eine Lösung von Iridiumnatriumchlorid mit soviel Kaliumhydroxyd versetzt, dass alles gelöst bleibt und dann erhitzt oder mit Weingeist fällt.

Eigenschaften: Schwarz, unlöslich in Säuren; nur an konzentrierte Salzsäure gibt es etwas Sesquichlorid ab.

Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3.

Die Darstellung gelingt nach Claus[1]) durch Erhitzen von Kaliumiridiumchlorid mit 2 Teilen Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat am besten in einer Kohlensäureatmosphäre. Man extrahiert die Schmelze mit kochendem Wasser, wäscht mit salmiakhaltigem Wasser aus, verflüchtigt den Salmiak durch Erwärmen und entfernt anhängendes Kalium durch eine Säure.

Eigenschaften: Blauschwarzes Pulver. Durch Wasserstoff wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung zu Metall reduziert.

Iridiumdioxyd, IrO_2.

Zur Darstellung von Iridiumdioxyd erhitzt G. Geisenheimer[2]) iridiumsaures Kalium mit dem fünfzehnfachen Gewichte eines Gemisches von äquivalenten Mengen von Chlorkalium und Bromkalium eine Stunde lang im Platintiegel und wäscht den Rückstand zuerst mit Wasser, dann mit Königswasser aus.

Eigenschaften: Schwarze, mikroskopische Nadeln.

Iridiumchlorid, $IrCl_4$.

Iridichlorid.

Iridiumchlorid erhält man durch Auflösen feinst verteilten Iridiums in Königswasser oder des blauen Hydroxydes in Salzsäure[3]). Beim Verdampfen der Lösung bei höchstens 40° erhält man dasselbe fest.

Am vorteilhaftesten erweist sich zur Darstellung des Iridiumtetrachlorids die unmittelbare Ueberführung des Iridiumsalmiaks auf dem von Vauquelin[4]) vorgeschlagenen Wege, durch Zersetzung des Ammoniaks im Iridiumsalmiak mittels gasförmigen Chlors. Bei ständiger Abkühlung der Flüssigkeit auf 4° ist nach E. Rimbach und F. Korten[5]) Chlor-

[1]) J. prakt. Chem. **39** (1846) 104; s. a. Z. anorg. Chem. **57** (1908) 323.

[2]) Compt. rend. **87** (1878) 441; s. a. Z. anorg. Chem. **57** (1908) 323.

[3]) Roscoe und Classen, Anorg. Chem. II, 1897, 839.

[4]) Graham-Otto, Anorg. Chem., Bd. 4, 1801.

[5]) Z. anorg. Chem. **52** (1907) 406.

stickstoffbildung nicht zu befürchten, und nachdem Wasser und Salzsäure unter ca. 15 mm Druck bei höchstens 40° abdestilliert sind, erhält man bei weiterem Stehen des Rückstandes über Aetzkalk fast säurefreies Tetrachlorid als glänzende, tiefbraune, klingende, kristallinische Masse.

Eigenschaften: Schwarze, an den Kanten dunkelrot durchscheinende Masse, die etwas Sesquichlorid enthält und an der Luft zerfliesst. Die konzentrierte Lösung ist ölig, lässt das Licht in dünnen Schichten mit gelbroter Farbe durchfallen, wird bei grösserer Verdünnung gelb und entwickelt beim Kochen unter Chlorentwicklung Sesquichlorid. Die salzsaure Lösung gibt mit Kaliumchlorid nach dem Abdampfen schwarzrote reguläre Oktaeder von Kaliumiridichlorid.

Iridiumsalmiak, $(NH_4)_2IrCl_6$.

Ammoniumiridiumchlorid.

Diese Verbindung wird dadurch gewonnen, dass man eine Iridiumchloridlösung mit Salmiaklösung versetzt.

Eigenschaften: Rotes, kristallinisches Pulver, welches sich in kaltem Wasser nur wenig (1:20) löst, kochendes löst mehr. Aus der Lösung kristallisiert es in rotschwarzen Oktaedern.

Ruthenium, Ru.

Das im Handel erhältliche Ruthenium enthält fast immer Osmium, Iridium und Spuren von Rhodium. Nach Gutbier und Treukner[1]) lässt sich die Reindarstellung am zweckmässigsten in folgender Weise ausführen:

Je 30 g des fein gepulverten Materials werden zunächst etwa 3 Stunden lang im Sauerstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt, wobei das Osmium als Tetroxyd quantitativ abgetrieben wird. Das hiebei zum Teil oxydierte Ruthenium wird im Wasserstoffstrom reduziert; dann werden je 9 Teile des Metalls in einer flachen Silberschale mit 75 Teilen reinsten Kaliumhydroxydes und 9 Teilen reinsten Kaliumnitrates zusammengeschmolzen.

Nachdem die grünschwarze Schmelze noch $^1/_2$ Stunde im Fluss erhalten und dann erkaltet ist, wird das in kleine Stücke zerschlagene Reaktionsprodukt in lauwarmem Wasser aufgelöst. Dann wird die orangegelb gefärbte Lösung in eine geräumige tubulierte Retorte gegossen, deren Hals mit einem 2 m langen Glasrohre, das in einer beinahe ebenso langen, mit Eis und Kochsalz gefüllten Blechwanne liegt,

[1]) Z. anorg. Chem. 45 (1905) 167.

so verbunden wird. dass der Hals der Retorte so weit als möglich in das Glasrohr hineinragt. Nachdem das Ende der Glasröhre — um etwa mit übergerissene Produkte aufzufangen — mit einem zur Hälfte mit 30proz. Kalilauge gefüllten Kolben verbunden ist. leitet man durch den Tubus der Retorte einen raschen Strom trockenen Chlors ein: hierdurch wird die Flüssigkeit so beträchtlich erhitzt. dass schon nach ganz kurzer Zeit das Rutheniumtetroxyd in Form von goldgelben. in dem gekühlten Rohr zu einer gelbroten Masse erstarrenden Tröpfchen überdestilliert.

Sobald die Bildung des Tetroxydes nachzulassen scheint. wird der Retorteninhalt unter fortgesetztem Einleiten von Chlor mit Hilfe eines Mikrobrenners auf 80—90° erhitzt, und die ganze Operation wird erst dann unterbrochen, wenn in dem vorgelegten Kolben gelbgefärbte Dämpfe — ein Gemenge von Rutheniumtetroxyd und Chlor — sichtbar werden.

Da nach Entfernung des Osmiums nur noch das Ruthenium imstande ist, unter derartigen Bedingungen eine flüchtige Verbindung zu liefern. so bleiben sämtliche Verunreinigungen in der Retorte zurück. Zur Umwandlung des Tetroxydes in das Metall spült man das Rutheniumtetroxyd mit lauwarmem Wasser aus der Röhre in eine Porzellanschale und reduziert es, nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, sofort durch absoluten Alkohol. (Fügt man Alkohol vor dem Eintritt vollkommener Lösung zu, so können heftige Explosionen, die zum Verlust des Materials führen, auftreten.) Die erhaltene, wie Tinte gefärbte Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand durch reinen Wasserstoff zu elementarem Ruthenium reduziert.

Eigenschaften: Ruthenium ist ein hartes, sprödes, grauweisses Metall, das sich pulvern lässt. In kompaktem Zustande besitzt es das spez. Gew. 11,0—11,4, in porösem Zustande 8.6. Es ist ausserordentlich schwer schmelzbar. Beim Schmelzen oxydiert sich ein Teil des Metalles und verflüchtigt sich unter Verbreitung eines eigenartigen Geruches.

Rutheniumtetroxyd, RuO_4.

Ueberrutheniumsäureanhydrid.

Ueber die Gewinnung von Rutheniumtetroxyd aus Ruthenium siehe unter letzterem. Durch Sublimation im Vakuum erhält man die Verbindung prächtig kristallisiert[1]).

Eigenschaften: Goldgelbe, glänzende, rhombische Prismen: schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig. Es riecht eigentümlich ozonartig. Es schmilzt bei 40—50° und siedet etwas oberhalb 100°. Wenig löslich in Wasser.

[1]) Z. anorg. Chem. **45** (1905) 260.

Rutheniumtrichlorid, $RuCl_3$ (bzw. Ru_2Cl_6).

Rutheniumsesquichlorid.

Rutheniumtrichlorid wird nach Gutbier und Treukner[1]) erhalten, wenn man Rutheniumtetroxyd mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft. Es tritt dann unter lebhafter Chlorentwicklung ($2\,RuO_4 + 16\,HCl = Ru_2Cl_6 + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$) die Bildung des Chlorides ein. Sollte die Reaktion nicht sofort beginnen, so kann sie durch Zufügen einiger Tropfen Alkohol eingeleitet werden.

Eigenschaften: Gelbe, glänzende, etwas hygroskopische Masse, in Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich zu einer prächtig orangegelben Flüssigkeit. Die wässerige Lösung zerfällt schon bei ca. 50° in Salzsäure und ein Oxydhydrat.

Osmium, Os.

I. Osmium aus Osmiumtetroxyd.

1. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von metallischem Osmium bildet gewöhnlich Osmiumtetroxyd, da das Element in Form dieser Verbindung am einfachsten von den anderen Platinmetallen zu trennen ist. Nach Wöhler[2]) versetzt man die wässerige Lösung von Osmiumtetroxyd mit Ammoniak und dampft sie mit Salmiak und Soda zur Trockene. Der Rückstand wird schwach geglüht und dann mit Wasser ausgezogen, wobei Osmium als schwarzes Pulver hinterbleibt.

2. Metallisches Osmium stellen Ruff und Tschirch[3]) auf folgende Weise her: Kristallisiertes Osmiumtetroxyd wird zunächst destilliert; in einem Porzellanschiffchen, das sich in einem rechtwinkelig gebogenen Glasrohr befindet, wird es im Kohlensäurestrom erhitzt; die Dämpfe werden in einer Volhardschen Vorlage aufgefangen, die mit etwas reiner Natronlauge versetzt ist. Um das Metall aus dieser Lösung abzuscheiden, wird derselben so lange Alkohol zugesetzt, bis der Geruch nach Tetroxyd verschwindet und derjenige nach Azetaldehyd auftritt. Dann wird die Lösung etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der verdampfende Alkohol immer wieder ersetzt wird, damit keine Rückbildung von Tetroxyd aus Dioxyd stattfindet. Sobald sich das Osmiumdioxyd zusammengeballt hat und die darüber befindliche Lösung farblos geworden ist, wird sie auf der Nutsche abfiltriert, mit heissem Wasser,

---

1) Z. anorg. Chem. **45** (1905) 174.

2) Pogg. **31**, 161.

3) Ber. **46** (1913) 929.

dem etwas Alkohol zugesetzt wird, gewaschen und im Trockenschrank bei etwa 100° getrocknet, und zwar derart, dass über das Dioxyd weg reine Kohlensäure geleitet wird.

Die Ueberführung des Dioxydes in das Metall muss vorsichtig geschehen, um Explosionen zu vermeiden. Man erhitzt das trockene, gepulverte Dioxyd in einem Gemisch aus Kohlendioxyd und Wasserstoff derart, dass dessen Anfangskohlensäuregehalt von etwa 75 Volumprozent innerhalb einer Stunde auf 0% erniedrigt und gleichzeitig die Temperatur auf 250° gesteigert wird. Das Ende der Reaktion gibt sich daran zu erkennen, dass sich in den kälteren Teilen des Glasrohres keine Wassertröpfchen mehr ansetzen. Da sich das bei so niedriger Temperatur reduzierte Osmium, wenn es wasserstoffhaltig ist, an der Luft entzündet oder mindestens stark oxydiert, so verdrängt man zum Schluss den Wasserstoff wieder durch Kohlendioxyd und letzteres nach dem Erkalten des Dioxydes durch Luft. Dieses Osmium enthält stets eine geringe Menge Alkalikarbonat.

Eigenschaften: Osmium besitzt in kompaktem Zustande metallischen Glanz; durch Glühen von Osmiumverbindungen erhalten, bildet es ein schwarzes Pulver, welches unter dem Polierstahl Glanz annimmt. Spez. Gew. 21,3—22,5. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Osmiumtetroxyd.

II. Aufarbeitung von Osmiumrückständen.

Mit Kohlenstoff verunreinigte Osmiumrückstände werden nach Gutbier[1]) am einfachsten in der Weise auf reines Metall verarbeitet. dass man sie nach dem Verfahren von G. v. Knorre[2]) im trockenen Sauerstoffstrome bei Rotglut in einer schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre verbrennt, wobei zunächst der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und darauf das Osmium zu Osmiumtetroxyd verbrennt.

Die Verarbeitung der Rückstände erfolgt in einem ganz aus Glas bestehenden Apparate, dessen einzelne Teile auch nur durch Glasschliffe miteinander verbunden sind, auf folgende Weise: Zwei Gasometer, von denen das eine Sauerstoff, das andere Luft enthält, stehen durch je drei Trockenflaschen und eine mit zwei Glashähnen versehene Gabelröhre mit einer sehr sorgfältig gesäuberten und bei höherer Temperatur getrockneten Röhre in Verbindung. An dieses Rohr, das zur Aufnahme der mit den fein gepulverten Rückständen gefüllten Porzellanschiffchen dient und an seinem unteren Ende etwas geneigt ist, schliessen sich drei U-Röhren an. Diese enthalten die zur Reaktion dienenden Flüssigkeiten (s. unten), jede ist durch zwei Glashähne verschliessbar. An das letzte U-Rohr ist noch eine

[1]) Chem. Ztg. **37** (1913) 857; s. a. H. Rathsburg, Dissertation, Danzig 1915, S. 68.
[2]) Z. angew. Chem. **15** (1902) 393.

mit verdünnter alkoholischer Kalilauge gefüllte Absorptionsflasche angeschliffen, so dass jeder Verlust an kostbarem Material nach Möglichkeit ausgeschlossen ist. In diesem letzteren Gefäss und auch aus der im dritten U-Rohr enthaltenen Flüssigkeit ist bei richtiger Arbeitsweise und bei Verarbeitung einer nicht zu grossen Menge an Rückständen gewöhnlich kein Osmium nachzuweisen. Man bringt zwei bis drei mit Rückständen gefüllte Porzellanschiffchen in das Glasrohr, prüft die Apparatur auf dichten Verschluss, leitet zunächst einen langsamen Strom von getrocknetem Sauerstoff ein und erhitzt das Material zunächst gelinde, später etwas stärker. Die Reaktion setzt, besonders wenn man den den Gasometern zugekehrten Teil des Glasrohres ständig auf höherer Temperatur erhält, bald ein und lässt sich durch geeignete Regelung der Sauerstoffzufuhr und der Temperatur leicht so leiten, dass sie ohne Unterbrechung, aber doch auch nicht zu schnell verläuft. Bald erscheinen die farblosen glänzenden Tetroxydnadeln an dem unteren geneigten Teile des Rohres und können durch sorgsames fächelndes Erhitzen mit kleinen Flämmchen leicht vollständig und ohne Beschädigung der Schliffe in die Absorptionsgefässe übergetrieben werden. Man lässt im nicht zu lebhaften Sauerstoffstrom erkalten und dann noch einige Zeit trockene Luft durch den Apparat gehen.

Zur Reduktion verwendet man eine aus je 30 ccm gewöhnlichem Alkohol, 20 ccm wässerigem Ammoniak und 1—1,5 g Ammoniumchlorid bestehende Flüssigkeit[1]).

Der Inhalt der U-Röhren wird in geräumige Rosetiegel, (in denen dann der Rückstand gleich reduziert werden kann), gebracht und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Da der Trockenrückstand sich an der Luft allmählich oxydiert, muss sofort vorsichtig mit Wasserstoff reduziert werden. Das gebildete, fein verteilte Osmium wird zunächst unter Wasserstoff noch kräftig erhitzt und schliesslich unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd der Abkühlung überlassen. Ausbeute bis 94%.

Osmiumdioxyd, OsO_2.

I. Pyrophores.

Man zersetzt nach Ruff und Bornemann[2]) Kaliumosmiat bei Wasserbadtemperatur in neutraler wässeriger Lösung (1:2000) und dekantiert wiederholt (etwa 8mal), bis alles Alkali aus dem Oxyd entfernt ist. Zur Verhütung der Oxydation durch Luftsauerstoff kann man nach Rathsburg[3]) einige Kubikzentimeter Alkohol zugeben. Im

[1]) S. a. Paal und Amberger, Ber. **40** (1907) 1378.

[2]) Z. anorg. Chem. **65** (1910) 429.

[3]) Dissertation, Danzig 1915, S. 19.

trockenen Kohlendioxydstrom wird die Substanz allmählich auf 125° erhitzt und im Aluminiumblock auf 300° zur Vertreibung der Feuchtigkeit.

Eigenschaften: Das so dargestellte Osmiumdioxyd gerät an der Luft unter heftiger Detonation ins Glühen. Manchmal detoniert die metallisch blaugraue Substanz bereits beim Trocknen bei 50° im Kohlendioxydstrom.

II. Hydratisch, $OsO_2 \cdot 2H_2O$.

Zur Darstellung wird nach Rathsburg[1]) Kaliumhexachloroosmiat bei Wasserbadtemperatur in einem Platinkolben mit durchbohrter Haube von $^1/_2$ Liter Inhalt hydrolysiert. Durch die Bohrung wird ein Platinrohr eingeführt und mit Kalziumchlorid getrocknetes, von Luftsauerstoff durch Ueberleiten über erhitztes Kupferoxyd befreites Kohlendioxyd eingeleitet. Das Kaliumhexachloroosmiat wird in fein gepulvertem Zustande im Platinkolben in Wasser (1:40 bis 1:300) gelöst und eine Menge aus metallischem Natrium in einem Silbergefäss bereiteter Natronlauge zugesetzt, wie sie sich aus der Gleichung $K_2OsCl_6 + 2\,H_2O = OsO_2 + 4\,HCl$ ergibt. Die Flüssigkeit, welche durch das Osmiumdioxydhydrogel schwarz gefärbt ist, wird etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; ist nach dem Absetzen die über dem Gel stehende Flüssigkeit klar, so wird abgehebert; beim Auswaschen geht es in den Zustand feiner Verteilung und schliesslich in den Solzustand über.

Zur Ausflockung des Osmiumdioxydsols wird mit Kaliumchlorid versetzt. Das Auswaschen ist beendet, wenn ein Platindraht mit dem Waschwasser keine Flammenfärbung in der Bunsenflamme mehr gibt. Derjenige Teil des Waschwassers, der sich nicht mehr abhebern lässt. ohne den Niederschlag mit fortzuführen, wird im Platinkolben selbst unter Einleiten eines sauerstoffreien Kohlendioxydstromes verdampft. Wenn keine sichtbare Wasserabgabe mehr erfolgt, wird die Substanz in Kohlendioxydatmosphäre in Glasröhrchen mit abwärts gerichteten Schenkeln eingeschmolzen.

Eigenschaften: Schwarzes Pulver, das Spuren von Alkali fest adsorbiert. Beim Erhitzen geht die schwarze Farbe in Braun über, wobei die Dichte erheblich zunimmt. Das lufttrocken erhaltene Dihydrat geht bei 100° nach 6stündigem Erhitzen in das Monohydrat und nach 3stündigem Erhitzen auf 200° in wasserfreies Dioxyd über.

---

[1]) Dissertation, Danzig 1915, S. 39.

Osmiumtetroxyd, OsO_4.

Unrichtigerweise Ueberosmiumsäure, Osmiumsäure, Acidum osmicum benannt.

Wasserfreies Osmiumtetroxyd erhält man nach Mallet[1]), indem man Osmiummetall in einer Kugelröhre im langsamen Sauerstoffstrom erhitzt. Der grösste Teil des Osmiumtetroxydes setzt sich in einer neben der ersten befindlichen zweiten, gut gekühlten Kugel ab. Eine kleine Menge, welche vom Sauerstoffstrom mitgerissen wird, fängt man durch Vorlegen von Kalilauge oder Ammoniak auf.

Aus Osmiumiridium lässt sich nach Wollaston[2]) Osmiumtetroxyd erhalten, indem man ein inniges Gemenge von 3 Teilen Osmiumiridium und 1 Teil Salpeter in einem irdenen Tiegel auf starke Rotglut erhitzt, bis die Masse teigig geworden ist. Nach dem Erkalten löst man in möglichst wenig Wasser, neutralisiert in einer Retorte mit einem Gemisch gleicher Teile Schwefelsäure und Wasser, und destilliert das Osmiumtetroxyd rasch in eine gut gekühlte Vorlage über. Das Osmiumtetroxyd scheidet sich an der Wandung der Vorlage als weisse Kruste ab, die ev. unter der wässerigen Flüssigkeit zu Tropfen zusammenschmilzt[3]).

Eigenschaften: Farblose, glänzende, durchsichtige Nadeln; erstarrt nach dem Schmelzen zu einer weissen, durchscheinenden, kristallinischen Masse. Schmilzt unter 100°, ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur merkbar flüchtig. Es riecht stark und unangenehm chlorähnlich. In Wasser löst es sich langsam auf. Die Dämpfe der Verbindung sind sehr giftig und bewirken starke Augenentzündungen. Es wirkt stark oxydierend. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor[4]); durch die meisten organischen Stoffe wird es zu schwarzem Osmiumdioxyd reduziert.

Osmiumtetrachlorid, $OsCl_4$.

Man erhält dieses Chlorid durch einfaches Erhitzen von Osmium im Chlorstrom bei niedriger Temperatur und langsamer Abkühlung der dabei sich bildenden gelbbraunen Dämpfe[5]).

Darstellung: 0,5 g reines durch Reduktion von Osmiumdioxyd im Wasserstoffstrom hergestelltes Metall wird im Porzellanschiffchen in einem Rohr aus Jenaer Glas mittels eines elektrischen Widerstandsofens auf 650—700° erhitzt. Gleichzeitig leitet man darüber Chlor durch einen Blasenzähler hindurch mit einer Geschwindigkeit von

[1]) Am. J. Sci. (Sill.) [2] **29**, 50.
[2]) Pogg. **16**, 167.
[3]) S. a. A. Gutbier, Chem. Ztg. **37** (1913) 857.
[4]) J. prakt. Chem. **96** (1917) 187.
[5]) Z. anorg. Chem. **65** (1910) 446.

ca. 2 Blasen pro Sekunde. Das Rohr hat hinter dem Schiffchen, das an der heissesten Stelle des Ofens liegt, eine Einschnürung, von der ab es zum Schutze gegen Wärmeverluste auf ca. 20 cm Länge gut in Asbestpapier eingepackt wird, so dass die Abkühlung der das Schiffchen verlassenden Chloriddämpfe nur langsam erfolgt.

Die Temperatur von 650°—700° wird etwa 2 Stunden gehalten — es sind dann ca. 0,2 g Osmium in Chlorid verwandelt —, dann das Rohr aus dem Ofen herausgenommen und an der verjüngten Stelle hinter dem Schiffchen abgeschmolzen. Das Schiffchen enthält dann in schwarzen, leicht abblätternden Krusten das Osmiumtetrachlorid, davor ein schwarzes Pulver, wieder hauptsächlich Tetrachlorid und im kältesten Teile des Rohres ein rotbraunes, leicht schmelzendes und leicht flüchtiges Sublimat.

Zur Entfernung des letzteren wird das offene Ende des abgeschmolzenen Rohres mit einer Vorlage versehen, die in flüssiger Luft gekühlt und mit einer Luftpumpe verbunden ist, dann evakuiert und mit freier Flamme vorsichtig erhitzt. Hiebei geht das gesamte rotbraune Sublimat in ein schwarzes Pulver über, das sich ebenso wie die festen Krusten als gelber Dampf leicht verflüchtigen lässt, aber schon dicht hinter der erhitzten Stelle sich wieder als dichter schwarzer Beschlag als Osmiumtetrachlorid ansetzt.

Die Ausbeute beträgt 50—65%.

Eigenschaften: Das Osmiumtetrachlorid bildet schwarze, metallisch glänzende spröde Krusten. Beim Erhitzen in Vakuum oder im Chlorstrom verdampft es, ohne erst zu schmelzen, in gelben Dämpfen, die sich an den kälteren Stellen sofort wieder zu einem schwarzen Sublimat verdichten. Es ist nicht hygroskopisch und in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der stark oxydierenden starken Säuren scheinbar unlöslich. Bei längerem Stehen mit Wasser nimmt das Wasser eine schwach saure Reaktion an und färbt sich gelb bis braungelb. Allmählich setzt sich aus der Lösung ein feinpulveriger schwarzer Niederschlag ab.

Anhang.

Hilfspräparate und Ratschläge für das Laboratorium.

Anstriche.

Schwarzfärben von Laboratoriumstischen.

F. Blochmann. Man stellt drei Lösungen her: 1. Salzsaures Anilin 150 Teile, Wasser 1000 Teile; 2. Kupferchlorid 12 Teile, Eisessig 30 Teile, Vanadiumchlorid 1 Teil, Wasser 1000 Teile; 3. Kaliumbichromat 30 Teile, Schwefelsäure 10 Teile, Wasser 1000 Teile. Man bestreicht zunächst die Tischplatte dreimal mit Lösung 1; ist die Platte nach dem dritten Male noch ein wenig feucht, so trägt man Lösung 2 reichlich auf, lässt trocknen und behandelt mit Lösung 3, welche während des Streichens kochend heiss sein muss. Nach dem Trocknen des schwarzen Anstriches beseitigt man alle nicht fest haftende Farbe mit einer Bürste und Wasser und bohnert später mit einer heissen Lösung von 200 g festem Paraffin in 100 g Terpentinöl. Ehe das Paraffin völlig fest geworden ist, entfernt man das nicht Eingedrungene mit einem Holzspatel und reibt die Tischplatte mit einem wollenen Lappen glänzend.

Anstrich für hölzerne Maschinenteile, welche der Feuchtigkeit ausgesetzt sind.

375 g Kolophonium, 500 g Schwefelblüte und 75 g Fischtran schmilzt man zusammen und setzt eine kleine Menge gelben oder roten Ocker oder ein in Leinöl zerquetschtes, farbiges Oxyd hinzu und rührt das Ganze ausgiebig durch. Die Mischung wird siedend aufgetragen, und zwar nach Auftrocknen der ersten Lage ein zweitesmal.

Feuersicherer Anstrich.

Man mischt 25 Teile feingepulvertes Bariumsulfat mit 1 Teil feingepulvertem Zinkoxyd, mit 20 Teilen Wasser und 25 Teilen Wasserglas und bestreicht das zu imprägnierende Holz ziemlich dick mit der weissen Farbe, die während der Benützung öfter umgerührt werden muss. Nach dem Trocknen des ersten Anstriches, das etwa $^1/_4$ Stunde in Anspruch nimmt, wiederholt man das Verfahren.

Eisenanstriche.

a) Schwarzer Anstrich: Eine schöne Schwarzfärbung erzielt man, wenn man die gut entfetteten Gegenstände mit einer Lösung von 1 Teil

Kaliumdichromat bestreicht und nach dem Eintrocknen über einer nicht russenden Flamme erhitzt.

b) Brauner Eisenanstrich: 4 Teile Wasser, 1 Teil Tannin und 2 Teile Antimontrichlorid.

c) Aluminiumanstrich: 10 Teile Dammarharz, 3 Teile kalzinierte Soda werden geschmolzen und unter Umrühren einige Stunden erhitzt. Hierauf pulvert man die Masse und löst in 90 g Benzin, Petroleumäther oder Chloroform. Man lässt einige Stunden stehen und filtriert vom Ungelösten ab. Je 50 Teile der Lösung vermischt man mit 20 Teilen Aluminium.

Fensterscheiben undurchsichtig zu machen.

1.

Man bestreicht die Scheiben auf der Innenseite mit einer dünnflüssigen Mischung von Schlämmkreide und Milch und zwar in so dünner Schicht, dass die Umrisse der aussenstehenden Gegenstände noch erkannt werden können. Der Anstrich, welcher alle Sonnenstrahlen abhält, haftet genügend fest an dem Glase, kann jedoch wieder leicht mit Wasser entfernt werden. (Der Metallarbeiter, Wien.)

2.

Man kann auch die Scheiben durch Bestreichen einer Flüssigkeit undurchsichtig machen, die durch Anreiben von Schlämmkreide mit Kaliwasserglas hergestellt ist.

Dichtungsmittel.

Lutum für Destillationsgefässe.

Leimkuchenpulver . . .	5 Teile
Roggenmehl	2 Teile

werden mit der genügenden Menge Wasser gemischt.

Exsikkatorenfett.

Am meisten wird hiezu verwendet das sogenannte Adeps Lanae anhydricus (Wollfett). Für die wärmere Jahreszeit empfiehlt sich auch eine Mischung von etwa 3 Teilen wasserfreiem Lanolin mit 1 Teil gelbem Vaselin, in der kälteren Jahreszeit oder für kühle Räume eine Mischung von $2^1/_2$ Teilen Lanolin und $1^1/_2$ Teilen Vaselin[1]).

[1]) Einführung in die Lab.-Praxis, Verl. von W. Knapp.

Kautschukfett.

Zur Darstellung nach Travers[1]) werden 16 Teile Kautschuk, 87 Teile Vaseline und 1 Teil Paraffin zusammengeschmolzen und gut umgerührt, bis vollständige Lösung des Kautschukes erfolgt ist. Das erkaltete Produkt muss schwarz und klebrig sein. Braucht man etwas härteres Fett, so rührt man nach Ostwald-Luther[2]) zu Teilen geschmolzenen Kautschuk 3 Teile Vaseline, 1 Teil Paraffin und etwas weisses Wachs zusammen.

Als sehr geeignetes Mittel zum Einfetten von Glashähnen usw. empfiehlt sich eine einfache Mischung von

Kautschuk	70,0
Gelbem Wachs	30,0.

Der Kautschuk wird zunächst geschmolzen und dann das Wachs heiss zugeführt und vermischt.

Imprägnierungsmittel zum Feuer- und Wasserdichtmachen.

Nach den Untersuchungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien erwiesen sich folgende Imprägnierungsmittel als sehr zweckentsprechend:

Für Holz.

1.

Ammoniumsulfat	70,0
Borax	50,0
Leim	1,0
Wasser	879,0

2.

Leim	5.0
Zinkchlorid	2,0
Salmiak	80,0
Borax	57,0
Wasser	568.0

Für Gewebe.

Ammoniumsulfat	8,0
Borsäure	3,0
Borax	2,0
Stärke	2,0
Wasser	85,0

[1]) Experim. Untersuch. von Gasen, deutsch von Estreicher, Braunschweig 1905.
[2]) Hand- und Hilfsbuch, Leipzig 1902.

Behufs Darstellung verkleistert man die Stärke mit 85.0 Wasser. In der frischen Masse löst man dann die anorganischen Bestandteile, taucht die Stoffe ein und wringt sie aus.

Ein weiteres Rezept besteht darin, dass man 125 g Marseillerseife in 12 Liter Wasser kocht und anderseits 165 g Alaun in 12 Liter Wasser auflöst. Beide Lösungen erhitzt man auf etwa 90°, lässt den Stoff einige Male durch das Seifenbad gehen, gibt ihn dann in die Alaunlösung und trocknet ihn an der Luft.

Um Gewebe flammensicher zu machen empfiehlt sich die einfache Imprägnierung mit Wasserglas, worauf getrocknet oder noch durch eine Mineralsäure passiert werden kann[1]).

Fleckenreinigungsmittel.

Flecken unbekannter Herkunft werden zunächst mit warmem Wasser bzw. Alkohol behandelt.

Ein gutes Fleckwasser besteht aus: 160 g Salmiakgeist, 30 g fein geschabte Seife, 10 g Borax, 15 g Kölnisches Wasser und so viel destilliertes Wasser als nötig ist, um die Flüssigkeit auf 450 g zu bringen. Ein weiteres besteht aus je 10 g Aether und Amylazetat, sowie 40 g Benzol. Die sogenannte Ammoniakfleckseife wird nach Milbert folgendermaßen bereitet:

Oelsäure	50.0
Aether	25.0
Chloroform	25.0
Benzin	250.0
Alkohol. Ammoniak	50.0

Die Bestandteile werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt.

Benzolinar-Fleckwasser.

Benzol	80.0
Aether	18.0
Birnäther	2.0

Englisches Fleckwasser.

Weingeist	10.0
Salmiakgeist	5.0
Benzin	2.0

Vor dem Gebrauch umzuschütteln.

Alkaliflecken. Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und nachfolgendes Auswaschen mit Wasser.

Blutflecken. Waschen mit Seifen-Sodawasser.

[1]) G. Roggensehér, Die Wäscherei, A. Ziemsens Verlag in Wittenberg.

B r a u n s t e i n f l e c k e n. Auf der Haut entfernt man dieselben mit Natriumbisulfitlösung 1:1; in Geweben mit 20proz. Zitronensäurelösung und Nachwaschen mit Wasser.

F e t t f l e c k e n aus Büchern und Steinplatten. Fettflecken aus Büchern beseitigt man, indem man gebrannte Magnesia so lange mit Benzin mischt, bis eine krümelige Masse entsteht. Diese reibt man auf den Fleck und beschwert das Blatt, indem man ein Gewicht darauf legt. Nach einiger Zeit werden die Magnesiumkrümelchen abgeklopft. Das Verfahren ist eventuell zu wiederholen.

G o l d f l e c k e n auf der Haut und in der Wäsche verschwinden, wenn man sie zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann mit 1proz. Jodlösung, hierauf mit Kaliumjodidlösung, zuletzt mit Natriumthiosulfatlösung und Ammoniakwasser verreibt. Man spült dann mit Wasser ab. Oder man behandelt die Flecken mit einer etwa 20proz. Zyankaliumlösung und wäscht dann mit viel Wasser nach.

H ö l l e n s t e i n f l e c k e n. Siehe Silberflecken!

J o d f l e c k e n. Durch Jod erzeugte Flecken auf Haut oder Geweben beseitigt man durch Einwirkung von Natriumthiosulfat.

K a l i u m p e r m a n g a n a t f l e c k e n. Permanganatflecken behandelt man mit schwacher Chlorwasserstoffsäure. Hierauf wird gut nachgewaschen. Auch warm konzentrierte Oxalsäurelösung führt zum Ziele.

R o s t f l e c k e n. Rostflecken in Geweben entfernt man durch Betupfen mit absolutem Alkohol und Benetzen mit 10proz. Zitronensäure oder verdünnter Salzsäure (3:100). Die behandelten Stellen müssen nach einigen Minuten mit viel Wasser oder schwacher Sodalösung nachgespült werden. B ö t t g e r empfiehlt zu diesem Zwecke eine 10proz. Oxalsäurelösung; eine Lösung von Zinnsalz soll jedoch weit rascher wirken als Oxalsäure. Ueber die Reinigung verrosteter Gegenstände s. Seite 788.

R u s s f l e c k e n. Die Flecken werden mechanisch mit weichem Brot abgerieben.

S ä u r e f l e c k e n. Frische Säureflecken lassen sich zweckmässig mit Ammoniak oder Sodalösung neutralisieren.

S i l b e r f l e c k e n. Silberflecken lassen sich bei Abwesenheit wunder Hautstellen mit Zyankaliumlösung oder in weniger gefährlicher Weise mit Jodkaliumlösung entfernen. Das in letzterem Verfahren sich bildende gelbe Jodsilber muss mit Thiosulfatlösung entfernt werden. S y l l a empfiehlt hiefür ein „Sublimatfleckwasser“ bestehend aus Quecksilberchlorid und Ammoniumchlorid je 10 g in 80 g destilliertem Wasser gelöst. Ferner wird eine Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 100 g Wasser, die mit 2 g reiner Salzsäure versetzt wird, zum Befeuchten der Flecken empfohlen. Eine Lösung von 10 g Natriumthiosulfat in 90 g

Wasser wird zum Auftupfen benützt. Hierauf wird mit heissem Wasser gewaschen. Eine Lösung von 30 g Natriumsulfat und 14 g Chlorkalk in 28 g Wasser soll ein vorzügliches Mittel zur Beseitigung von Silberflecken an den Händen sein.

Teerfarbstoffflecken. Teerfarbstoffflecken lassen sich meist mit Seifenspiritus auswaschen.

Tintenflecken. Tintenflecken aller Art behandelt man stark mit Wasserstoffsuperoxyd und gleich darauf mit Salmiakgeist. Hierauf wäscht man mit Wasser nach. Eisentinten hinterlassen einen gelblichen Fleck, den man mit verdünnter Salzsäure und gutem Nachwaschen mit Wasser beseitigt[1]). Auch Eau de Javelle oder Chlorkalklösung kann verwendet werden. Für Weisswaren empfiehlt sich auch die Anwendung einer 10proz. Zitronensäurelösung, indem man die Gewebe in eine kochende Lösung derselben taucht[2]). Nach A. S. Cushman (Am. Pat. v. J. 1920; s. Chem. Ztg. 1921) entfernt man Tintenflecke aus Zeug. Papier usw. mit verdünnter Permanganatlösung und dann mit verdünnter Schwefelsäure, der Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt ist. Hierauf wird mit Wasser nachgewaschen.

Glasgegenstände.[3])

Absprengen von Glas.

Nach E. Beckmann verfährt man in folgender Weise: Man macht an einer Stelle der Sprengzone einen kurzen Feilstrich. Zu beiden Seiten desselben wird nun die Röhre mit Wülsten von feuchtem Filtrierpapier so umgeben, dass zu beiden Seiten des Feilstriches Bahnen von 1—2 mm frei bleiben. Erhitzt man diesen Zwischenraum, während die Röhre um ihre Achse gedreht wird, über dem Bunsenbrenner oder besser über der Stichflamme eines Gasgebläses, so entsteht, ohne dass Wasser aufgetropft wird, vom Feilstrich ausgehend, ein glatter Sprungring, welcher genau die Mitte zwischen den Papierwülsten einhält. Die Papierwülste müssen etwa 1—2 mm dick, 2—4 cm breit, sehr gut geglättet und beiderseits eng an den Teilstrich angelegt sein.

Biegen von Glas.

Grundregel hiebei ist, das Glas nicht zu stark und auf einer genügend langen Strecke zu erhitzen. Hiezu eignet sich die leuchtende Flamme des sog. Schmetterlingsbrenners.

[1]) E. Dieterich, Neues Pharm. Manual.

[2]) S. Andresen, Entfernung von Flecken, S. 58.

[3]) S. a. K. Arndt, Handb. der phys.-chem. Technik 1915.

Entfernung festsitzender Glasstopfen.

Um Glasgefässe, deren eingeschliffene Glasstopfen nicht abgenommen werden können, zu öffnen, kann man je nach der Ursache des Festsitzens verschiedene Manipulationen anwenden. Ist der Stopfen durch Inkrustation von Salzen usw. festgehalten, so giesst man einen Tropfen Wasser auf denselben und lässt dieses allmählich in den Hals des Gefässes eindringen oder taucht den Flaschenhals in Wasser oder verdünnte Salzsäure. Dies führt bei Gefässen, welche Laugen oder Alkalikarbonate enthalten, fast stets nach einiger Zeit, mitunter mehreren Tagen, zum Ziele. — Bei anderen Flaschen erwärmt man vorsichtig den Hals, um diesen dadurch weiter zu machen oder beklopft den oberen Teil des Stopfens mit einem hölzernen Hammer oder einem geschlossenen Taschenmesser. Auch kann empfohlen werden, ein doppeltes Tuch um den Stopfengriff zu legen und ihn so vorsichtig in einen Schraubstock einzuspannen. Dann packt man das mit einem Tuch umwundene Gefäss und versucht es mit mässiger Kraftanstrengung zu drehen. In weitaus den meisten Fällen gelingt diese Manipulation.

Feilen von Glasgeräten.

Feilen sind vor dem Gebrauch etwas mit Wasser anzufeuchten. Nach dem Repertorium für analytische Chemie taucht man zweckmässig eine Feile in starke Natronlauge und steckt sie dann noch nass in groben Sand. Mit einer solchen mit Natronlauge und Sand bedeckten Feile kann man Glasgeräte bearbeiten, ohne ein Springen des Glases befürchten zu müssen. Nach anderen Angaben empfiehlt sich das Benetzen mit Benzin, das mit Kampfer gesättigt ist.

Markierung von Glasgefässen.

Hiezu empfiehlt John Arthur Wilson[1]), an Stelle des Aetzens mit Flußsäure oder des Einritzens mit Diamant, Einbrennen von Glasfarben und beschreibt ein Verfahren zur Ausführung im Laboratorium. Eine Mischung von 4 Teilen Kopaivabalsam, 1 Teil Nelkenöl und 1 Teil Lavendelöl dient zum Anreiben der Farben, zu einer eben noch von der Feder fliessenden Masse. Mit dieser wird mit einer Stahlfeder oder einem feinen Pinsel auf die gereinigte Glasfläche geschrieben. Dann wird der Gegenstand gelinde erwärmt, um das Bindemittel zu trocknen und die Glasstelle anzuwärmen, dass sie beim Einbrennen nicht springt. Dann erhitzt man unter Drehen des Glasgefässes die beschriebene Stelle,

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **41** (1919) 359; Z. anal. Chem. **59** (1920) 305.

indem man sie von der Seite einer Gasflamme bestreichen lässt. Zunächst wird die Schrift schwarz durch Verkohlung des Oeles und beginnt dann rot zu erglühen. Man entfernt den Gegenstand aus der Flamme, lässt etwas abkühlen und erhitzt abermals bis zum Erglühen der Schrift. Man muss so vorsichtig erhitzen, dass das Glas des Gefässes nicht deformiert oder sonst beschädigt wird. Porzellangefässe können zum Einbrennen in gewöhnlicher Weise auf einem Drahtdreieck erhitzt werden. Objektträger müssen sehr vorsichtig über der Flamme, noch besser in einem Muffelofen erhitzt werden.

So eingebrannte Marken sind gegen mechanische Angriffe beim Reinigen und gegen die allermeisten Chemikalien durchaus beständig. Eine nicht ganz so widerstandsfähige nicht einzubrennende Farbe erhält man durch Mischen eines Pigments Bleioxyd, Kienruss usw. mit Firnis. Derartige Marken widerstehen den gewöhnlichen Reinigungsmitteln und sind zu Inschriften auf Standflaschen usw. brauchbar.

Mittel gegen das Gefrieren und Beschlagen von Glas.

1. Man löst 55 g Glyzerin in 1 Liter 63proz. Alkohol und reibt die Innenseite des Fensters mittels eines Leinwandlappens mit der wasserklaren Flüssigkeit ein.

2. Man löst 60 Teile Kaliseife mit 30 Teilen Glyzerin und 10 Teilen Terpentinöl.

Reinigung von Glasgefässen.

Ausser den üblichen mechanischen und chemischen Reinigungsmitteln behandelt man die Gefässe zweckmässig mit heissen Lösungen von Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure. Hiezu empfiehlt sich nach Walther eine Mischung von:

Kaliumdichromat	100,0
Destilliertes Wasser . . .	100,0
Konzentrierte Schwefelsäure	125,0

oder

Natriumdichromat	100,0
Destilliertes Wasser . . .	250,0
Konzentrierte Schwefelsäure	90,0

Die Mischungen sind vor dem Gebrauche zu erwärmen[1]).

[1]) S. a. A. Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie, I. Bd., S. 106.

Gummi und Kautschuk.

Aufbewahren von Gummischläuchen, -stopfen usw.

Nach Versuchen von A. Sanssailow und E. W. Telitschenko ist die Aufbewahrung von Gummischläuchen, Gummiplatten in destilliertem Wasser am geeignetsten. Andere raten die Gummigegenstände leicht mit Vaselin einzureiben und mit Talkum (Magnesiumsilikat) zu pudern; ferner wird die Aufbewahrung in einer Atmosphäre von Ammonkarbonat empfohlen, sowie das Einlegen in 3proz. Karbolsäurelösung. Kautschukgegenstände, welche durch Kochen verhärtet sind, können wieder brauchbar gemacht werden, wenn man sie in eine 1proz. Lösung von Fünffachschwefelkalium legt. Ein Einknicken der Gummischläuche ist dabei zu vermeiden.

Gummidichtungen.

Um Gummidichtungen dampf- und wasserdicht zu machen, soll man den Gummi mit einer Lösung von zerkleinertem Harz in dem zehnfachen Gewichte von starkem Ammoniakwasser bestreichen. Diese Mischung wird erst nach 3—4 Wochen dünnflüssig und für den Gebrauch fertig. Die Flüssigkeit haftet leicht an Gummi, sowie an Holz und Metall. Sie erhärtet leicht, wenn das Ammoniakwasser verdampft und wird gegen Flüssigkeiten vollständig undurchdringlich. (Metallarbeiter, Wien.)

Absolut gasdichte Gummischläuche erhält man nach Fletscher, wenn man einen Gummischlauch in einen weiteren schiebt und dazwischen eine Lage Staniol bringt[1]).

Gummi- und Kautschukklebemittel.

1. 10 Teile Guttapercha, 16 Teile Kautschuk und 4 Teile Hausenblase lässt man in 70 Teilen Schwefelkohlenstoff vorsichtig aufquellen. Ein mit diesem Kitt bestrichenes Blättchen wird auf die schadhafte Stelle geklebt.

2. Zum Verkleben undichter Stellen, insbesondere von Gasschläuchen und Metallschläuchen, empfiehlt sich auch das sogenannte amerikanische Heftpflaster.

3. Ein ausgezeichnetes Klebmittel für Kautschuk ist eine Auflösung von Rohkautschuk (nicht vulkanisierter) in Benzol oder Toluol. Zunächst wird die zu kittende Stelle mittels Sandpapier zur Reinigung

[1]) Chem. News **50** (1884) 117.

und zur Erhöhung der Klebkraft rauh gemacht. Nun bestreicht man die Stelle ebenso wie auch das Stück des aufzuklebenden Kautschuks mit dem Kautschukkitt und lässt einige Zeit liegen, damit der Kitt sich besser mit der Unterlage verbindet; dann bestreicht man beide nochmals mit etwas Klebemittel und legt aufeinander. Um nicht etwa mit den klebrig gewordenen Fingern, das aufzuklebende Stück wieder abzureissen, benützt man Specksteinpulver (Talkum) als Streupulver[1]).

Gummistopfen.

1. Durchbohren von Gummistopfen.

Gummistopfen durchbohrt man am besten mit einem sehr scharfen Korkbohrer, den man vorher mit Natronlauge anfeuchtet.

2. Gummistopfenersatz.

An Stelle von Gummistopfen eignen sich z. B. zum Verschliessen von Ammoniakflaschen Korkstopfen, die mit einer doppelten Lage Staniol überdeckt sind. Auch Korkstopfen mit Guttaperchaumhüllung können zweckmässig Verwendung finden.

Gummistopfen mit Glaskern.

Dr. von Heygendorff empfiehlt die wohl in jedem Laboratorium vorhandenen von zerbrochenen Flaschen stammenden Glasstopfen in der Weise als Gummistopfen zu verwerten, dass man über ihren kegelförmigen Teil einen Gummischlauch zieht. Aus solchen Glasstopfen können auch Paraffinstopfen hergestellt werden, indem man solche, die für den zu verschliessenden Flaschenhals viel zu schwach sind, mehrmals in geschmolzenes Paraffin taucht und sie zwischen den einzelnen Tauchungen erkalten lässt, bis der Stopfen die gewünschte Stärke erreicht hat. Nach dem Erkalten dreht man ihn vorsichtig in den Flaschenhals ein, der nicht geschliffen sein darf, sondern glatt sein muss, da er sonst das Paraffin zerreiben würde. Derartige Paraffinstopfen sind bei entsprechend dicker Paraffinschicht durchaus fest und imstande, die Flasche luftdicht zu verschliessen.

Kältemischungen.

Bei der Herstellung von Kältemischungen ist, um praktisch genügende Wirkung zu erzielen, darauf zu achten, dass sie in verhältnis-

[1]) Pharm. C.-H. **47** (1906) 414.

mässig grosser Menge und schon vorher möglichst stark abgekühlt zur Anwendung kommen müssen; feste Stoffe sind vor dem Mischen bzw. Lösen sehr fein zu pulvern.

I. Mischungen von Salzen mit Wasser.

Mischung	Abkühlung
5 Teile krist. Kalziumchlorid 3 „ Wasser	von + 10° bis — 15°
5 Teile Ammoniumchlorid 5 „ Kaliumnitrat 16 „ Wasser	von + 10° bis — 17°
5 Teile Ammoniumchlorid 5 „ Kaliumnitrat 8 „ krist. Natriumsulfat 16 „ Wasser	von + 10° bis — 20°
1 Teil Ammoniumnitrat 1 „ Wasser	von + 10° bis — 20°
1 Teil Ammoniumnitrat 1 „ krist. Natriumkarbonat 1 „ Wasser	von + 10° bis — 25°
3 Teile Rhodankalium 1 „ Wasser	von + 10° bis — 25°

II. Mischungen von Salzen mit Schnee oder Eis.

Mischung	Abkühlung
1 Teil Natriumchlorid 2 Teile Schnee	von 0° bis — 20°
1 Teil Ammoniumchlorid 2 Teile Natriumchlorid 5 „ Schnee	von 0° bis — 30°
3 Teile krist. Kalziumchlorid 2 „ Schnee	von 0° bis — 35°
1 Teil Ammoniumchlorid 1 „ Kaliumnitrat 2 Teile Natriumchlorid 5 „ Schnee	von 0° bis — 35°
5 Teile Ammoniumnitrat 5 „ Natriumchlorid 12 „ Schnee	von 0° bis — 40°
5 Teile krist. Kalziumchlorid 4 „ Schnee	von 0° bis — 50°

III. Mischungen von Salzen mit Säuren.

Mischung	Abkühlung
5 Teile krist. Natriumsulfat . . . . 4 „ verdünnte Schwefelsäure (1 Teil Säure + 1 Teil Wasser)	von + 10° bis — 18°
3 Teile krist. Natriumsulfat . . . . 2 „ verdünnte Salpetersäure (2 Teile Säure + 1 Teil Wasser)	von + 10° bis — 20°
6 Teile Natriumphosphat . . . . , . . 4 „ verdünnte Salpetersäure (2 Teile Säure + 1 Teil Wasser)	von + 10° bis — 20°
8 Teile krist. Natriumsulfat . . . . 5 „ konz. Salzsäure	von + 10° bis — 22°
6 Teile krist. Natriumsulfat . . . . 4 „ Ammoniumchlorid . . . . 2 „ Kaliumnitrat . . . . 4 „ verdünnte Salpetersäure (2 Teile Säure + 1 Teil Wasser)	von + 10° bis — 25°
6 Teile krist. Natriumsulfat . . . . 5 „ Ammoniumnitrat . . . . 5 „ verdünnte Salpetersäure (2 Teile Säure + 1 Teil Wasser)	von + 10° bis — 28°

IV. Mischungen von Säuren mit Schnee oder Eis.

Mischung	Abkühlung
1 Teil konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,18) . . . . 1 „ Schnee	von 0° bis — 37,5°
1 Teil Salpetersäure . . . . 2 Teile Schnee	von 0° bis — 56°
1 Teil Schwefelsäure (mit 20 % ihres Gewichtes an Wasser verdünnt) . . . . 3 Teile Schnee	von — 7° bis — 50°

V. Aetherkohlensäuregemische.

Druck in mm Hg	20	100	200	260	300	380	420	480
Temp. in C°	— 116,7	— 101,1	— 93,2	— 91,3	— 89,7	— 87,0	—85,8	— 84,1

Druck in mm Hg	520	600	680	740	780	+ 840 [1])
Temp. in C°	— 83,1	— 81,4	— 79,76	— 78,68	— 78	— 77

Die stärksten Temperaturerniedrigungen erzielt man durch Zugabe von soviel Aether zur Kohlensäure, dass ein nicht zu steifer Brei entsteht [2]).

[1]) Phys. Ztschr. 7 (1906) 716—719, Ztschr. f. kompr. u. flüssige Gase 1907, S. 568.

[2]) Ber. 31 (1899) 2993.

Kitte.

Kitt zum Dichten von Fugen.

Nach Prof. O. Kühlings Anleitung zum Experimentieren gilt folgendes: Bei Apparaten, welche an zu dichtenden Stellen nicht heiss werden, kann man einen Oelkitt verwenden. Zum Dichten heiss werdender Stellen eines Apparates ist Gips oder zäher Ton zu verwenden. In vielen Fällen genügt eine Umwicklung der einzusetzenden Röhren usw. mit Asbestpapier, Verstreichen mit konzentrierter Wasserglaslösung oder mit Kautschuklösung, wie sie die Radfahrer benutzen.

Kitt zum Einkitten von Korken, Glasröhren usw.

Wachs	1,0
Guttapercha	2,0
Siegellack	3,0

Die Substanzen werden miteinander verschmolzen und heiss aufgetragen.

Kitt für Glas und Porzellan.

Arabischen Gummi	20,0
Alabastergips	80,0

rührt man auf einer matten Glasplatte mit einem Messer unter Zusatz von etwas Wasser zu einem steifen Brei. Die Haltbarkeit des Kittes ist vorzüglich, nur verträgt er keine Hitze und Nässe. Einen ähnlichen Kitt erhält man durch Mischen von folgendem:

Kalziumnitrat	2,0
Wasser	25,0
Gummi arabicum	20,0

Kitt für Hartgummiwaren.

Man löst Guttapercha mit Schwefelkohlenstoff zu einer dicken Flüssigkeit, und zwar so dick, dass sie sich gerade noch streichen lässt, bestreicht die Bruchstellen beiderseitig, bepinselt sie mit Schwefelchlorürlösung (1 : 20) und drückt sie fest zusammen. Vorteilhaft ist es, wenn eine zweite Person den herausquellenden Kitt mit einem Messerrücken nach allen Seiten glatt verstreicht und, nachdem die Masse halbtrocken geworden ist, was schon nach einigen Sekunden geschieht, die Kittstelle mit einem heissen Eisen vorsichtig bestreicht. Erst wenn der Kitt abgebunden hat, was ebenfalls nach sehr kurzer Zeit geschieht, darf man den Druck aufheben. Die Reparaturstellen pflegen sich sehr

gut zu halten, da die Guttapercha vulkanisiert wird und sich mit dem Ebonit zu einer einheitlichen Masse verbindet. Oft hält der Gegenstand an der gekitteten Stelle sogar besonders fest, da der Kitt etwas elastischer ist als Ebonit.

Kittvorschrift für einen hermetischen Flaschenverschluss.

Zum hermetischen Verschliessen von Flaschen, die flüchtige Lösungen enthalten, kann man, wie Barnerano empfiehlt, einen Kitt verwenden, der aus Talg und Kautschuk besteht. Man löst in der Wärme 30 g Talg, gibt dann etwa 50 g Kautschuk — es können dazu alte Kautschukreste verwendet werden — hinzu, rührt gut um und fügt dann noch 20 g Talg bei, wonach man die Masse nach innigem Vermischen erstarren lässt. Zum Gebrauch wird der Kitt erwärmt und damit Flaschenhals und Kork reichlich bestrichen. Auch Siegellack, in denaturiertem Spiritus gelöst, eignet sich für den gedachten Zweck sehr gut. Man füllt ein Fläschchen ungefähr zur Hälfte mit zerkleinertem Siegellack und giesst dann den Spiritus darauf, wonach man die Flasche gut verschliesst. Nach einigen Tagen, während welcher Zeit man öfters umschüttelt, wird die Lösung zur Genüge erfolgt sein und kann dann, wie oben erwähnt, verwendet werden.

Kitt für höhere Temperaturen.

Braunstein	21,0
Zinkoxyd	10,0
Borax	2,0

rühre man feinst gepulvert mit Wasserglaslösung zu einer breiartigen Masse an.

Kitt für Metallteile auf Glas.

Kolophonium	30.0
Natronlauge von 17% Aetznatrongehalt	60.0
Zinkoxyd	80.0

Man erwärmt die Natronlauge, löst darin das Kolophonium, lässt die Flüssigkeit etwas abkühlen und verreibt mit derselben das Zinkoxyd zu einer mässig steifen Paste.

Gips wird mit einer Lösung von 5 Teilen Borax in 100 Teilen Wasser zu einem dicken Brei angerührt. Diese Masse ist unmittelbar vor dem Gebrauch zu bereiten.

Kitt für Pistille.

Ein Kitt für Pistille, der Wärme und Kälte, Säure usw. verträgt, wird erhalten, wenn man Bleiglätte und so viel Glyzerin mischt, dass eine weiche plastische Masse entsteht.

Kitt für Säuregefässe.

I.

Asbestpulver	2 Teile
Gep. Bariumsulfat . . .	1 Teil
Natronwasserglas (50° Bé.)	2 Teile

II.

Natronwasserglas (50° Bé)	2 Teile
Sand	1 Teil
Asbest	1 Teil

Letzterer ist vorzuziehen, wenn es sich um Widerstandsfähigkeit gegen warme Salpetersäure handelt.

Metallkitte.

Newtons Metallegierung.

Wismut	8.0
Zinn	3.0
Blei	5.0

Schmp. 94,5°.

Roses Metallegierung.

Wismut	9,0
Blei	1,0
Zinn	1,0

Schmp. 94°.

Woodsches Metall.

Wismut	4.0
Kadmium	1.0
Zinn	1.0
Blei	2.0

Schmp. 65°.

Metall-Glaskitt.

Wismut	2,5
Zinn	2.0
Blei	3.0

Das Blei wird zuerst vorsichtig geschmolzen, dann das Zinn hinzugegeben; das Wismut wird zuletzt hinzugefügt.

Die Legierungen sind zum Kitten (Löten) von Metallgegenständen sehr brauchbar[1]).

Klebemittel.

Dextrinlösungen.

I.

. Man löst einerseits 200 Teile weisses Dextrin, anderseits 150 Teile arabisches Gummi in Wasser, mischt die Lösungen zusammen, fügt 5 Teile Glyzerin, 10 Teile Rohrzucker und $^1/_2$ Teil Salizylsäure, in 85 Teilen Wasser aufgelöst, hinzu und filtriert über Zellulosebrei oder Glaswolle.

II.

Dextrin	20,0
Verd. Essigsäure	10,0

löst man in 50 Teilen Wasser und fügt sodann 10 Teile Alkohol hinzu.

III.

10 Teile Dextrin werden mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, dann auf einem schwachen Feuer erhitzt und hierauf mit 25 Teilen Natronwasserglas vermischt.

Gummilösung.

Man löst 10 Teile arabisches Gummi in 50 Teilen Wasser und setzt eine Lösung von 0,5 Teilen kristallisiertem Aluminiumsulfat in 5 Teilen Wasser hinzu.

Klebemittel für Etiketten auf Glas und Blech.

Am wenigsten tauglich zum Aufkleben von Papier auf Gläser erweist sich als Klebemittel der Kleister, weil derselbe seine Klebekraft verliert und der Schimmelbildung ausgesetzt ist, wobei ein Fleckigwerden, also auch ein Zerstören der Schrift veranlasst werden kann. Am besten eignet sich eine Dextrinlösung insbesondere auch frisches Eiweiss. Dasselbe wird zu diesem Zwecke, um die feinen Häutchen zu zerreissen, zu Schaum geschlagen, den man durch Stehenlassen wieder zerlaufen lässt. Dieses Eiweiss wird bei Gebrauch mit dem Pinsel auf die Etikette aufgestrichen und mit einem Tuche angedrückt. Benutzt man zum Aufkleben eine Gummilösung, so ist es zweckmässig, die Aussenseite ebenfalls mit Gummilösung zu bestreichen und nach dem Eintrocknen die Etikette mit Dammarharz zu lackieren.

[1]) S. a. Lehner, Die Kitte und Klebemittel, Verl. A. Hartleben, Wien, ferner Stählers Handbuch I. Bd., S. 592.

Klebemittel für Papieretiketten.

Der einfachste Klebestoff zum Befestigen für Papieretiketten auf Blech soll eine Auflösung von Gelatine in verdünnter Essigsäure im Verhältnis 13:1000 sein. Auch heller Leim soll in Verbindung mit Glyzerin zweckmässig verwendet werden können. Die Herstellung des Klebestoffes erfolgt nach folgender Vorschrift:

Heller Leim	10,0
Wasser	60,0
Glyzerin	10,0
Borsäure	3,0

Durch Erwärmen zu lösen.

Klebstoff für Metalle.

Tragantgummi	2 Teile
löst man in kochendem Wasser	16 Teile

Diese Lösung mischt man mit einem Brei bestehend aus:

Mehl	6 Teile
Dextrin	1 Teil und
kaltem Wasser	4 Teile.

In das Gemisch rührt man eine Lösung von

Salizylsäure	1 Teil in
Wasser	24 Teile und
Glyzerin	1 Teil

Kleister.

Einen Stärkekleister von gewöhnlicher Konsistenz stellt man aus 10 Teilen Stärke und 100 Teilen Wasser her, indem man die Stärke in etwas Wasser einrührt, und diese Flüssigkeit nach und nach unter Umrühren mit kochend heissem Wasser versetzt. Soll der Kleister sich längere Zeit haltbar erweisen, so gibt man 1 Teil gepulverten Alaun oder Borax in die heisse Flüssigkeit.

Korke.

Auffrischen alter Korke.

Um alte Korke aufzufrischen, giesst man heisses Wasser darüber und wäscht sie am anderen Tag einige Male mit reinem Wasser ab. Dann bringt man sie in eine Mischung von 15 Teilen Wasser und 1 Teil Salzsäure, wäscht sie einige Mal in reinem Wasser ab und trocknet sie an der Luft.

Reinigung gebrauchter Korke.

Am bekanntesten sind folgende Reinigungsverfahren:

1. In einem irdenen Gefäss löst man Kaliumpermanganat in heissem Wasser, schüttet die Korke hinein und belässt sie darin etwa 24 Stunden unter wiederholtem Umrühren. Danach wird die Flüssigkeit abgegossen und der Schmutz durch Abspülen mit reinem Wasser entfernt. Endlich füllt man den Topf wieder mit Wasser und entfärbt durch Zusatz von Natriumthiosulfat. An Stelle des letzteren kann auch rohe Salzsäure verwendet werden.

2. Eine weitere Methode beruht auf der Wirkung des Sauerstoffes. Die Korke kommen in ein Bad, bestehend aus einer etwa acht bis zehnfach mit heissem Wasser verdünnten off. Wasserstoffsuperoxydlösung. Durch Zusatz von etwa 5 ccm Salmiakgeist auf je 1 Liter der Badflüssigkeit wird eine lebhafte Sauerstoffentwicklung erzeugt, durch die im Verlauf von ungefähr nur 1 Stunde eine vollkommene Säuberung der Korke und zugleich Keimtötung erreicht wird. Zu langes Verweilen der Korke in der Wasserstoffsuperoxydlösung ist schädlich, da die Korke brüchig werden. Dem Trocknen auf einer Hürde hat stets Nachspülen mit warmem Wasser voranzugehen. Zweckmässig werden fettige Korke von den übrigen getrennt, damit sie zunächst mit einer Sodalösung auf die weitere Reinigung vorbereitet werden.

3. Zur Reinigung gebrauchter Korke sind nach Vierteljahrsschrift für praktische Pharmazie, Heft 3, 13. Jahrgang, folgende Lösungen nötig: 1. Chlorkalk 250,0, Wasser 6000,0; 2. Rohe Schwefelsäure 500,0, Wasser 6000,0—8000,0; 3. Rohes Natriumkarbonat 100,0, Wasser 6000,0—8000,0. Die zu reinigenden Korken werden zuerst in die lauwarme Chlorkalklösung gebracht und darin unter öfterem kräftigen Umrühren einen Tag belassen. Die so behandelten Korken werden auf einem Sieb oder Seihtuch aus Sackleinen gesammelt, mit Wasser tüchtig nachgewaschen und in die Mischung 2 gebracht, in der man sie unter öfterem Umrühren abermals 24 Stunden liegen lässt; darauf wiederum gesammelt und mit Wasser abgespült, werden sie in die Sodalösung gebracht und nach dem Abspülen getrocknet. Die Korken sollen durch diese Behandlung vollständig sauber werden.

Wasserdichtmachen von Kork.

Am billigsten und sichersten erscheint die Tränkung der Stopfen mit geschmolzenem weissen Paraffin, das nicht nur gegen Wasser, sondern auch gegen ätzende Flüssigkeiten, wie Laugen, Salz- und Salpetersäure sehr widerstandsfähig ist. Flaschen mit Aetzalkalium sollte man nur mit paraffinierten Korkstopfen verschliessen, da Glasstöpsel sich immer sehr bald im Flaschenhalse festsetzen. (Techn. Rdsch., Berlin.)

Lacke.

Ein einfacher Lack besteht aus gleichen Teilen Kollodium und Aether.

Dammarharzlack.

Dammarharz . . .	5—10,0
Tetrachlorkohlenstoff . .	100 ccm

Signaturenlack.

(Nach Pospišil.)

Schellack (gebleicht)	50,0
Alkohol	80,0

Nach der Lösung des Schellacks setze man 5 Teile Kopaivabalsam hinzu, lässt einen Tag stehen und filtriert.

Zaponlack.

1.

Kollodiumwolle	10,0
Amylazetat	500,0

Die Lösung bleibt einige Tage zum Absetzen stehen, dann wird die klare Lösung vom Bodensatz abgegossen.

2.

Zerschnittenes Zelluloid . .	25,0
Azeton	250,0
Eisessig	25,0

werden unter Schütteln gelöst, was nach 3—4 Tagen der Fall ist. Dann fügt man

Amylazetat	725,0

hinzu. Der Lack klärt sich erst nach wochenlangem Absetzenlassen.

Photographie.

Entwickler.

I.

1.

Kristallisiertes Natriumsulfit	40,0
Destilliertes Wasser . . .	600,0
Hydrochinon	6,0

2.

Kaliumkarbonat	60,0
Destilliertes Wasser . . .	600,0

Zum Gebrauche mischt man gleiche Teile der Lösungen und fügt einige Tropfen Kaliumbromidlösung 1 : 10 hinzu und zwar auf je 60 ccm 4 Tropfen. An Stelle des Bromkaliumzusatzes lässt sich mit Vorteil auch mit schon gebrauchtem Entwickler mischen. Gut verkorkt ist der gemischte Entwickler wochenlang zu gebrauchen[1]).

II.

1.

Metol	4,0
Hydrochinon	16,0
Natriumsulfid	90,0
Wasser auf	900,0

2.

Aetznatron	10,0
Wasser auf	300,0

Zum Gebrauche nimmt man je 30,0 von 1 und 2 und 30,0 Wasser[2]).

Goldbad.

1.

Rhodanammon	20,0
Destilliertes Wasser . . .	1000,0

2.

Goldchlorid	1,0
Destilliertes Wasser . . .	100,0

Unmittelbar vor dem Gebrauche werden zu 100 ccm Lösung I 10 ccm von der Lösung II gegeben; dem Ganzen werden noch 100 ccm destilliertes Wasser zugefügt.

Blitzlichtpulver.

1.

Aluminiumpulver	10,0
Kaliumperchlorat	10,0

2.

Aluminiumpulver	5,0
Magnesiumpulver	5,0
Kaliumnitrat	10,0

[1]) Photogr. Rezepttaschenbuch von P. Hanneke.
[2]) The Chemist and Druggist 74, Suppl. 67.

Reagenzpapiere[1]).

Zur Herstellung von Reagenzpapieren gebraucht man im Laboratorium vorzugsweise Filtrierpapier.

Um das Papier säurefrei zu erhalten, wird empfohlen, es in eine verdünnte Ammoniaklösung (1 Teil 10proz. Ammoniakflüssigkeit und 100 Teile Wasser) 24 Stunden lang einzulegen, dann nach dieser Zeit herauszunehmen, 24 Stunden lang zu wässern und an der Luft in einem ungeheizten Raume zu trocknen.

Bei Verwendung von bestem Filtrierpapier erscheint das Auswaschen mit Ammoniak überflüssig.

Das Papier behandelt man in der Weise mit der Farbstofflösung, dass man dasselbe mit letzterer tränkt, abtropfen lässt und dann über einer ausgespannten Schnur an einem säurefreien Orte trocknet.

Die Aufbewahrung der Reagenzpapiere erfolgt zweckmässig in Blechbüchsen oder verschlossenen farbigen Gläsern.

Bleipapier.

Bleiazetat	100,0
Destilliertes Wasser . . .	1000,0

Mit der filtrierten Lösung wird das Papier getränkt.

Indigopapier.

1 g feinstgepulverter Indigo wird in 5 g konzentrierter Schwefelsäure, welche in einem Kolben von 200 ccm enthalten ist, eingetragen und unter Umschütteln gelöst, wobei man, wenn eine zu starke Erwärmung eintritt, mit Wasser abkühlen muss. Man lasse die Lösung einige Stunden stehen, verdünne sie dann mit 100 ccm Wasser, filtriere und hebe sie zum Gebrauche auf. Das Reagenzpapier soll immer, wenn es zur Benützung kommt, jedesmal frisch bereitet werden, indem man das Fliesspapier in die Indigolösung taucht[2]).

Jodkalium-Stärkepapier.

Weizenstärke	25,0
rührt man mit destilliertem Wasser . .	25,0
an und giesst dann nach und nach	
heisses Wasser	950,0
hinzu. Man erhitzt hierauf 30 Minuten im	
Dampfbade und versetzt mit Kaliumjodid	4,0

Man seiht die Masse durch und trägt mittels eines weissen Pinsels auf Papier auf.

[1]) S. a. Dr. F. Mohr, Z. anal. Chem. **12** (1873) 368 und Eugen Dieterich, Neues Pharm. Manual.

[2]) R. Arendt, Technik der Experimentalchemie, 4. Aufl. S. 780.

Kurkumapapier.

Zur Herstellung des Kurkumapapiers mischt man 1 Teil Kurkumatinktur mit 3 Teilen Weingeist und 4 Teilen Wasser, tränkt mit dieser Flüssigkeit Streifen von bestem Filtrierpapier und trocknet sie vor Licht geschützt in einem ungeheizten Raume. Kurkumapapier muss durch 1 Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge und 25 ccm Wasser sofort gebräunt werden.

Kurkumapapier ist vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Kurkumatinktur.

10 Teile grob gepulverte Kurkumawurzel werden mit 75 Teilen Weingeist 24 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln bei 30° bis 40° ausgezogen; der Auszug wird nach dem Absetzen filtriert.

Lackmuspapiere.
Blaues und rotes.

E. Dieterich empfiehlt folgende Herstellung:

Besten Lackmus 50,0

zieht man durch Mazeration 12 Stunden lang mit destilliertem Wasser aus, bis schliesslich das Filtrat 1000,0 beträgt. Man setzt nun tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis das Blau einen schwach rötlichen Schein anzunehmen beginnt.

Durch diese Flüssigkeit zieht man das Filtrierpapier und hängt dieselben zum Trocknen an Fäden auf.

Zur Herstellung des roten Lackmuspapieres mazeriert man 50,0 besten Lackmus 24 Stunden mit 1100,0 destilliertem Wasser und filtriert. Man setzt dann verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,11) hinzu, bis volle Rötung eingetreten ist, lässt 24 Stunden absetzen, giesst ab und filtriert nochmals. Zur Herstellung des Papieres verfährt man wie oben angegeben.

Lackmuslösung.

Zur Herstellung dieser Farbstofflösung, welche zur jeweiligen Herstellung des Papieres benützt werden kann erschöpft Mohr[1]) die Lackmuswürfel mit heissem destillierten Wasser, dampft die filtrierte und mit Essigsäure übersättigte Lösung bis zur Extraktkonsistenz ein und übergiesst die Masse mit einer grösseren Menge 90proz. Alkohol, wodurch der blaue Farbstoff gefällt wird. Derselbe wird abfiltriert, mit Weingeist ausgewaschen, in warmem Wasser gelöst und filtriert.

Nach A. Puschel[2]) erhält man eine haltbare empfindliche Lackmuslösung nach folgender Vorschrift:

[1]) Mohr, Lehrb. d. Titriermethoden.

[2]) Oesterr. Chem. Ztg. **13** (1910) 186.

100 g käuflicher Lackmus werden mit etwa 600 ccm heissem destillierten Wasser nach und nach ausgezogen und die Auszüge in der Kälte durch Abscheidung des Schlammes beiseite gestellt. Die abgegossenen klaren Auszüge werden jetzt auf 200 ccm eingedampft, noch heiss filtriert und mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt. Hierauf fügt man 16 g reine konzentrierte Schwefelsäure, die vorher auf 100 ccm verdünnt waren, hinzu und erhitzt die Mischung unter bisweiligem Umschütteln 4 Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich ein dunkelbraun-roter Niederschlag abscheidet. Dieser Niederschlag wird auf gehärtetem Filter gesammelt und mit kaltem destillierten Wasser ausgewaschen. Anfangs lässt sich im Waschwasser noch Schwefelsäure nachweisen, bald verschwindet diese, das Auswaschen muss aber noch weiter fortgesetzt werden, damit auch noch die Gummikörper und der wenig empfindliche rote Farbstoff des Lackmus entfernt werden. Das Ende des Auswaschens wird daran erkannt, dass das Wasser ein eigentümliches feuriges Rot annimmt. Uebersättigt man dann eine kleine Probe des Waschwassers mit Lauge, so muss ein Farbumschlag in Dunkelblau, nicht in Violett eintreten. Jetzt bringt man auf den Filterrückstand etwa 100 ccm 90proz. erwärmten Alkohol, dem einige Tropfen wässerigen Ammoniaks zugefügt sind, der reine Farbstoff geht dabei in den Alkohol über; die alkoholische filtrierte Lösung wird darauf auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand schliesslich in so viel heissem destillierten Wasser gelöst, dass etwa 600 ccm klare Lackmuslösung erhalten werden kann. Diese ist rot gefärbt und muss durch vorsichtigen Zusatz ganz verdünnter Kalilauge auf den neutral violetten Farbstoff gebracht werden. Die so hergestellte Lösung hält sich unverändert gut.

Für den Gebrauch sehr brauchbar ist das Lackmuspapier in Bandform, welches seinerzeit unter dem Namen „Centitest“ von der chemischen Fabrik in Helfenberg in den Handel gebracht wurde. In einer kleinen mit Schlitz versehenen Schachtel ist perforiertes Lackmuspapier für 100 Reaktionen eingeschlossen, welches man bequem abreissen kann. Auf diese Weise ist der Vorrat stets vor Licht, Luft und anderen Einflüssen geschützt.

Stärkepapier.

Weizenstärke 10,0
rührt man mit destilliertem Wasser . . 10,0
an und giesst dann unter Umrühren
heisses destilliertes Wasser 980,0

hinzu.

Den auf diese Weise dargestellten dünnen Kleister trägt man mittels eines Pinsels auf sogenanntes Postpapier. Beim Anstreichen hat man nach E. Dieterich darauf zu achten, dass man jede Stelle nur einmal mit dem Pinsel berührt, weil sich im anderen Falle Faserteile vom Papier absetzen.

Wasserentziehendes Papier.
(Kobaltpapier).

Man tränkt zu diesem Zwecke Papier mit einer Lösung, welche Kobaltchlorid, etwas Kochsalz und ein wenig arabisches Gummi enthält. Am einfachsten gelingt die Darstellung durch Eintauchen von Filtrierpapier in eine Kobaltsalzlösung. Auch Kobaltrhodanür eignet sich in vorzüglicher Weise dazu.

Man kann das Kobaltpapier unter anderem benützen, um die Füllmasse der Exsikkatoren auf ihre Reaktionsfähigkeit zu prüfen. Bei ungebrauchter Schwefelsäure bzw. Natronkalk tritt eine Farbenveränderung schon zwischen 40—60 Sekunden ein.

Rostschutzmittel.

I.

Man löst 55 Teile Wachs und 1 Teil wasserfreies Wollfett bei gelinder Wärme in so viel Terpentinöl auf, dass eine zähe, streichfähige Paste entsteht. Diese wird mittels Lappen auf dem trockenen Eisen verrieben.

II.

Man verreibt 5 Teile flüssiges Paraffin mit 8 Teilen reinem, wasserfreiem Wollfett. Die Masse wird, wie oben angegeben, angewandt.

III.

Die Eisenteile werden mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat überstrichen. Nach dem Trocknen werden die Gegenstände entweder in einem Ofen oder über Holzkohlenfeuer 1 bis 2 Minuten lang erhitzt, wodurch eine Reduktion des Kaliumdichromates erfolgt. Die Dauer des Erhitzens lässt sich daraus beurteilen, ob das Eisenstück beim Spülen in Wasser diesem eine gelbe Farbe gibt oder nicht. In ersterem Falle muss das Verfahren wiederholt werden. Durch Steigen der Temperatur erhält man einen glänzenden Ueberzug[1]).

Reinigung verrosteter Gegenstände.

Das bekannteste Mittel, um Rost zu entfernen, ist Petroleum. Der betreffende Gegenstand wird in dasselbe gelegt und hierauf mit einem Lappen fest abgerieben. Dasselbe wirkt nur mechanisch, aufweichend.

[1]) Der Metallarbeiter, Wien.

Ein weiteres Mittel besteht darin, dass man den verrosteten Gegenstand in eine konzentrierte Lösung von Natriumpentasulfid legt und zwar so lange, bis man durch Abbürsten das Metall rein erhält. Vor Anwendung dieser Mittel muss eine mechanische Reinigung und eine Entfernung einer etwaigen Fettschicht mittels Natronlauge vorangehen.

Nach Versuchen im Materialprüfungsamt Lichterfelde lässt sich Rost sehr leicht mit Zinkstaub und Aetznatron entfernen, wobei keine wägbare Gewichtsabnahme des Eisens festzustellen ist. Eine Putzsalbe zum Entfernen des Rostes wird nach M. v. Waldheim wie folgt hergestellt: 200 g Olein, 20 g Talg und 40 g Paraffin werden zusammengeschmolzen, langsam mit 300 g Bimsstein verrührt und bis zum Erkalten durchgerührt.

Mit dieser Salbe werden die Roststellen nach dem mechanischen Abreiben eingerieben.

Schutz der Schrauben vor dem Einrosten.

Schrauben, welche vor der Verwendung in einen dünnen Brei aus feinstem Graphit und Oel getaucht werden, können selbst an Maschinen, welche der Hitze oder Feuchtigkeit ausgesetzt sind, nach Jahren noch leicht herausgenommen werden[1]).

Schwämme.

Wiederherstellung alter Schwämme.

Zur Wiederherstellung alter Schwämme wurde von Lorenzen Behandeln derselben mit einer 4—5proz. Lösung von Kaliumpermanganat, Wässern und Bleichen in Natriumthiosulfat und Salzsäure empfohlen. Danach wird gründlich mit heissem Wasser gewaschen und an der Sonne getrocknet.

Ferner wird die Verwendung von Pottasche und Alaun empfohlen. Bei diesem Verfahren wird der Schwamm auf eine passende Unterlage (Teller) gelegt und mit so viel Wasser begossen, bis dieses aus dem Schwamm eben abzufliessen beginnt. Nun streut man reine gemahlene Pottasche auf den Schwamm, etwa einen Teelöffel voll, je nach Grösse. Nachdem sich die Pottasche gelöst und etwa $1/2$ Stunde auf den Schwamm eingewirkt hat, drückt man den Schwamm so oft zusammen, bis die schleimigen Bestandteile in die Lösung übergegangen sind. Dann drückt man den Schwamm gründlichst aus, knetet ihn mit reinem Wasser gut durch und bringt ihn dann in eine etwa 3proz. Alaunlösung. Nach einigen Stunden wäscht man mit warmem Wasser aus.

[1]) v. Waldheim, Chem. techn. Rezepttaschenbuch.

Tinten für besondere Zwecke.

Glastinten.

I. Schwarz.

Natronwasserglas	1—2 g
Flüssige chinesische Tusche .	1 g.

II. Weiss.

Natronwasserglas	3—4 g
Gefälltes Bariumsulfat . . .	1 g.

Die Flaschen mit diesen Tinten sind luftdicht geschlossen zu halten und vor dem Gebrauch gut umzuschütteln; geschrieben wird mittels Stahlfeder. Die Federn sind nach dem jeweiligen Gebrauch mitzureinigen.

III. Sog. Diamanttinte auf Glas.

Ammoniumfluorid	1,0
Gefälltes Bariumsulfat . . .	3,0

werden mit Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt.

IV. Violett.

20 g braunen Lack löst man in 150 g Spiritus und mischt diese Lösung mit einer zweiten Lösung von 35 g Borax in 250 g destilliertem Wasser. Das Mischen soll langsam vor sich gehen. Schliesslich wird zur Mischung noch 1 g Methylviolett zugegeben. Um eine schwarze Tinte zu erzeugen kann man an Stelle von Methylviolett Nigrosin verwenden.

V. Tinte zum Schreiben auf polierte Glasflächen.

20 Teile Kolophonium, 150 Teile Spiritus und 1 Teil Methylenblau werden mit einer Lösung von 35 Teilen Borax in 250 Teilen Wasser gemischt.

Tinte für Gummistempel.

Anilinviolett	1,0
Glyzerin	3,0
Alkohol	4,0

Gummi arabicum 3 Teile gelöst in 16 Teilen Wasser.

Tinte zum Schreiben auf Holz.

Damit die Schreibflüssigkeit nicht fliesst, kann man die Holzfläche zweckmässig mit einer kochenden Gelatinelösung, sodann mit einer Lösung von je 10 Teilen Alaun und Salzsäure, 2 Teilen Zinnsalz in 50 Teilen Wasser bestreichen.

Nach dem Eintrocknen kann man folgende Mischungen benützen: Für Schwarz: 2 Teile Russ, 12 Teile Wasserglas, 1 Teil Ammoniak und 40 Teile Wasser oder Eisengallustinte. Für Blau: Blauholzgerbstofftinte.

Tinte zum Schreiben auf Metall.

Zur Herstellung unauslöschlicher Tinten für Metalle können die für Glas angegebenen Tinten Anwendung finden. Besonders für Eisen, Messing und Zink soll auch eine Tinte aus Kupfervitriol 20,0, arabischem Gummi 10,0, Essig 5,0, Kienruss 5,0 und Wasser 60,0 sehr geeignet sein.

Tinte zum Schreiben auf Zelluloid.

Gerbsäure	15,0
Festes Eisenchlorid . . .	10,0
Azeton	100,0

Man löst die Gerbsäure und das Eisenchlorid in je 50 Teilen Azeton und mischt dann die Lösungen. (Pharm. Journ.)

Trockenmittel.

Die gebräuchlichsten Trockenmittel sind Aetzkali. Kalziumchlorid, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd; ausserdem Bortrioxyd, Oxalsäure und Natriummetall[1]).

Gekörntes Kalziumchlorid.

Das zur Füllung dienende Kalziumchlorid ist das sogenannte kalzinierte. Zum Füllen der Exsikkatoren soll ein gleichmässig gekörntes Präparat verwendet werden. Es ist daher zu empfehlen, die feineren sowie die ganz groben Anteile abzusieben. Das gekörnte Produkt enthält manchmal Feuchtigkeit. Man prüft es vor dem Gebrauche, durch Erhitzen in einem Reagenzglase und erhitzt dann bei einem etwaigen Wasserbeschlage eine grössere Menge in einem Verbrennungsrohre und leitet einen trockenen Luftstrom durch.

Gekörnter Natronkalk.

(Seite 309).

Die mechanische Reinigung erfolgt wie beim Kalziumchlorid.

[1]) S. a. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, ferner E. Kedesdy, Einführung in die Chemische Laboratoriumspraxis, und A. Wolfrum, Chemisches Praktikum, II. Teil.

Konzentrierte Schwefelsäure.

(Seite 83).

Beim Gebrauche der Schwefelsäure ist es zweckmässig, den unteren Teil des Exsikkators, der zur Aufnahme der Schwefelsäure dient mit gleichmässigen grossen ausgekochten und wieder getrockneten Bimssteinstücken oder mittelstarken Glasrohrstücken zu füllen und nur so viel konzentrierte Schwefelsäure darauf zu giessen, dass die Stücke mit der Säure getränkt sind. Schwefelsäure enthält oft grössere Mengen Schwefeldioxyd.

Phosphorpentoxyd.

(Seite 182).

Das Phosphorpentoxyd des Handels enthält oft Phosphortrioxyd, mitunter auch freien Phosphor, manchmal auch Arsenverunreinigungen, die insbesondere beim Trocknen von Gasen zu berücksichtigen sind.

Die Reinigung geschieht durch Erhitzen des Handelsproduktes im Sauerstoffstrome (Seite 184). Siehe ferner J. Chem. Soc. 63 (1893) 14 und L. Moser l. c. Nach Travers kann man es auch durch Eintragen in eine rotglühende Porzellanschale und Umrühren im Sauerstoffstrome frei von niedrigen Oxyden erhalten. Zum Trocknen von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff ist Phosphorpentoxyd nicht geeignet [1]).

Erste Hilfe bei Unglücksfällen.

Augenverletzungen: Bei Augenverletzungen ist die Möglichkeit einer Schädigung sehr verschieden. In allen Fällen empfiehlt sich im ersten Moment ein Ausspülen der Augen mit fliessendem Wasser, gegebenenfalls mit der Spritzflasche.

Bei Verätzungen mit Alkalien empfiehlt sich die Anwendung von verdünntem Essig, bei Säuren schwache Sodalösung. Bei Gas-, Dampf-, Rauchverletzungen Umschläge mit Wasser.

Eiliges Aufsuchen des Arztes empfiehlt sich stets bei Verletzungen der Augen.

Brandwunden: Alkoholumschläge, beziehungsweise Dermatol, Kalkliniment oder Borsalbe.

Darstellung des Kalklinimentes.

Leinöl	100,0
Kalkwasser	100,0

mischt man unter starkem Schütteln.

[1]) Chem. N. 58 (1888) 22.

Darstellung der Borsalbe.

Feinst gepulverte Borsäure	10,0
Weisses Vaselin oder Schweinefett	90,0

Phosphorbrandwunden sind sehr schmerzhaft und wegen der möglichen Resorption von Phosphor gefährlich. Folgende Mischung auf die frische Brandwunde gepinselt, lindert einigermassen den Schmerz und soll die Wunde gutartiger machen[1]):

Silbernitrat	3,0
Destilliertes Wasser	4,0
Terpentinöl etwa 4—6	Tropfen

Ferner empfiehlt sich ein Umschlag mit essigsaurer Tonerde, später mit Borsalbe.

Darstellung einer Aluminiumazetatlösung.

Aluminiumsulfat	100,0
Kalziumkarbonat	46,0
Verdünnte Essigsäure	120,0
Wasser	nach Bedarf.

Das Aluminiumsulfat wird in etwa 270 Teilen Wasser ohne Anwendung von Wärme gelöst, die Lösung filtriert und mit Wasser auf das spez. Gew. 1,152 gebracht. In die klare Lösung (367 Teile) wird das mit 60 Teilen Wasser angeriebene Kalziumkarbonat allmählich unter beständigem Umrühren eingetragen und dann der Mischung die verdünnte Essigsäure nach und nach zugesetzt. Die Mischung bleibt in einem offenen Gefässe unter wiederholtem Umrühren so lange stehen, bis eine Gasentwicklung sich nicht mehr bemerkbar macht. Der Niederschlag wird dann ohne Auswaschen von der Flüssigkeit abgeseiht; diese wird filtriert und mit Wasser auf das vorgeschriebene spez. Gew. gebracht.

Spez. Gew. 1,044 bis 1,048.

Quetschwunden: Auf die bloss gequetschten, nicht wunden Stellen einfache Umschläge mit Bleiwasser[1]).

Darstellung von Bleiwasser.

Bleiessig	1,0
Destilliertes Wasser	49,0

Etwas trübe. Vor dem Gebrauche zu schütteln.

Schnittwunden: Bei Schnittwunden empfiehlt sich die Behandlung derselben mit Jodtinktur.

[1]) Kommentar z. deutsch. Arzneibuch, 5. Ausg. (1910) II, 36.

Darstellung der Jodtinktur.

Jod	10,0
Alkohol (90proz.)	100,0

Die Lösung ist ohne Erwärmung in einer Glasstöpselflasche zu bereiten.

Auch die Behandlung mit einer Sublimatlösung oder Alkoholverband empfiehlt sich.

Darstellung der Sublimatlösung.

Quecksilberchlorid . .	1,0
Destilliertes Wasser . . .	1000,0

Blutungen: Bei einer grösseren Blutung wird man zunächst versuchen, durch festen Druck auf die blutende Stelle mit einer Mullkompresse, im Notfall einem reinen Taschentuch, die Blutung zum Stehen zu bringen. Das verletzte Glied wird erhoben, ein komprimierender Verband angelegt. Bei Verletzung einer grösseren Schlagader (kenntlich an dem strahlenförmigen Spritzen hellroten Blutes aus der Wunde) ist eine elastische Umschnürung oberhalb der Blutung nötig, d. h. zwischen blutender Stelle und Herz (Gummischlauch mit Quetschhahn, elastische Hosenträger, Gürtel usw.). Bei richtiger, genügend fester, mehrmaliger Umschnürung muss die Blutung augenblicklich stehen. Möglichst rasches Verbringen zu einem Arzt ist unbedingt erforderlich, da die Abschnürung des Gliedes ohne Schaden nicht viel länger als 3—4 Stunden durchgeführt werden kann.

Vergiftungen: Sofortiges Erbrechen erregen durch Kitzeln des Schlundes, lauwarmes Wasser oder Butterwasser trinken. Sofortige Hilfenahme des Arztes ist in allen Fällen ratsam.

Gegenmittel.

Antidota.

Ammoniak: Essigwasser, bestehend aus 20 Teilen Speiseessig und 200 Teilen Wasser. Eisstückchen schlucken.

Aetzalkalien: wie Ammoniak. Oder 1proz. Weinsäurelösung. Später Mandelöl.

Antimonpräparate: Tanninlösung etwa 3 Teile in 160 Teilen Wasser. Esslöffelweise zu nehmen.

Antimonwasserstoff: wie Arsenwasserstoff.

Arsenvergiftungen: Als Gegenmittel dient gründlichste Magenausspülung und das sogenannte Antidotum arsenici, welches aus Ferrisulfat mit Magensiumoxyd bereitet wird:



I.

Ferrisulfatlösung (Liquor ferri sulfurici oxydati) 100,0 (1,43 spez. Gew.)
Wasser 250,0

Andererseits verreibt man
gebrannte Magnesia . . . 15,0
mit destilliertem Wasser . . 250,0

Diese Verreibung setzt man in kleinen Mengen unter Abkühlung der Eisenlösung zu und lässt davon alle vier Stunden 2—4 Esslöffel in warmem Wasser nehmen.

II.

Nach der Vorschrift der österr. Pharmakopoe verwendet man nur gebrannte Magnesia, von der man 75 Teile in 500 Teilen warmen destillierten Wassers in einer Flasche schüttelt. Die Mischungen sollen im Bedarfsfalle frisch bereitet werden. Zur Verwendung bringt man zunächst ein Drittel davon, dann alle 5 Minuten 1 Esslöffel voll.

Arsenwasserstoff: Frische Luft. Sauerstoffinhalationen. Wirkung des Giftes tritt erst nach einigen Stunden ein.

Blausäure und Cyanide: Frische Luft; künstliche Atmung, womöglich mit Sauerstoff. Kalte Begiessungen oder Bürsten und Reiben des Körpers; schwarzer Kaffee.

Bromdämpfe: Riechen an verdünntem Ammoniak. Alkohol. Bei innerlichen Bromvergiftungen empfiehlt sich auch das Einnehmen einer Aufschlemmung von gebrannter Magnesia in Wasser. Siehe Säuren!

Chlordämpfe: Wie Bromdämpfe.

Chlorwasserstoffdämpfe: Wie Bromdämpfe.

Essigsäure: Siehe Säuren!

Kalilauge: Wie Ammoniak.

Kohlenoxyd: Frische reine Luft; künstliche Atmung; Frottieren des Körpers; schwarzer Kaffee.

Natronlauge: Wie Ammoniak.

Nitrose Gase: Trinken von Chloroformwasser. 3—5 Tropfen auf ein Glas Wasser und höchstens dreimal nach je 10 Minuten Pause. Einatmen von Sauerstoff.

Oxalsäure: Siehe Säuren!

Phosphor: Als Gegenmittel wird Kupfersulfat 1 Teil in 500 Teilen Wasser verabreicht[1]).

Phosgen: Sofortige Sauerstoffinhalationen.

Phosphorwasserstoff: Wie Arsenwasserstoff.

---

[1]) Hofmann, Lehrb. der anorg. Chem., 3. Aufl., S. 229.

Quecksilberverbindungen: Brechmittel: Milch, Eiweiss, Eisenpulver (Ferrum reductum), Tanninlösungen.

Säuren: Für Säuren im allgemeinen benützt man eine Magnesiumoxydaufschwemmung in Wasser. Hiezu werden zweckmässig 10,0 Magnesiumoxyd mit 150 Wasser angerieben. Vor dem Gebrauche umzuschütteln!

Silberpräparate: Kochsalzlösung.

Schwefelwasserstoff: Schwefelwasserstoff in konzentrierter Form eingeatmet, tötet fast ebenso schnell wie Blausäuregas. Als Gegenmittel verwendet man künstliche Atmung mit Sauerstoffgas.

Anmerkung: Der Sauerstoff, welcher eingeatmet werden soll. muss frei von Chlor und Stickstoffverbindungen sein. Jungfleisch bereitet den Sauerstoff durch Erhitzen von gleichen Teilen Kaliumchlorat und Braunstein und leitet ihn durch eine Lösung von Natriumthiosulfat. Dupont empfahl seinerzeit den Sauerstoff für medizinische Zwecke durch Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von reinem Mangansuperoxyd in der Kälte herzustellen.

Die angegebenen Präparate sind in den Apotheken grösstenteils vorrätig.

Reaktion zur Prüfung der Ventilationswirkung.

Um zu prüfen, ob eine vorhandene Ventilation befähigt ist, schwere Gase zu entfernen, kann die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und konzentrierter Salpetersäure Anwendung finden[1]).

Da dieselbe heftig erfolgt, sind folgende Massregeln zu beachten: Man nimmt ein hohes Becherglas, stellt dasselbe in eine grosse Schale und bringt in dieses etwa 200 g Salpetersäure vom spez. Gew. von 1,323 und 100 g einer etwa 36proz. Formaldehydlösung. In kurzer Zeit erfolgt eine reichliche Entwicklung von Stickstoffdioxyd. Hat dieselbe nachgelassen, so kann man Ammoniak daraufgiessen und sofort beginnen die schweren Nebel von Ammoniumnitrat aufzutreten. Die rasche Entfernung dieser schweren Stoffe sind ein Maßstab für die Leistungsfähigkeit einer Ventilation.

[1]) Neueste Erfind. u. Erfahr. 35 (1908) 29.

Alphabetisches Sachregister.

Bemerkung: Ae und Ue, wenn ä und ü gesprochen, als Ä geschrieben, und die damit anfangenden Wörter sind so aufgeführt, als ob sie mit A und U anfingen.

B.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

